FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

150. BAND
VIERTES HEFT
MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 150 — Heft 4

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Jentzsch, D., Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. VII. Mitteilung. Quantitative Trennungsmöglichkeiten und ihre Anwendung auf praktische Probleme. Mit 1 Textabbildung 241

Reichert, R., Die Bestimmung von Magnesium in Eisensorten 250

Gann, W., Spektralphotometrische Mikrobestimmung von Silicium in Kathodennickel. Mit 3 Textabbildungen 254

Kőszegi, D., und **É. Salgó,** Maßanalytisches Schnellverfahren zur Bestimmung der Hypophosphite 262

Bitskei, J., Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Jodid in Anwesenheit von Chlorid und Bromid 267

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Forschungsinstitut für NE-Metalle Freiberg

Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie

VII. Mitteilung

Quantitative Trennungsmöglichkeiten und ihre Anwendung auf praktische Probleme

Von

D. JENTZSCH

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 18. Januar 1956)

Einleitung

In früheren Mitteilungen[1, 2, 4, 6, 7] haben wir das Verhalten zahlreicher Elemente in salzsaurer Lösung an einem Anionenaustauscher geschildert und die verschiedenen Einflüsse auf die Elutionskonstanten wiedergegeben. Die vorliegende Mitteilung soll an Hand der untersuchten Elemente Hinweise auf quantitative Trennungsmöglichkeiten geben und die Anwendung auf analytische Probleme der Praxis zeigen.

1. Einfluß der Korngröße auf die Elutionskonstanten

Der Einfluß der Korngröße des Ionenaustauschers auf den Austauschvorgang ist hinreichend bekannt[8]. In der III. Mitteilung[6] wurde bereits auf die Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Korngröße hingewiesen.

Tab. 1 zeigt für 3wertiges Eisen in 7molarer Salzsäure mit zunehmender Körnung das starke Ansteigen der Elutionskonstante E_e und die Abnahme der Elutionskonstante E_l. Je kleiner die Austauscherkörnung, desto fester ist die Bindung an den Austauscher (größeres Elutionsvolumen V_e). Die abnehmende Differenz der beiden Elutionskonstanten E_e—E_l zeigt weiter, daß die Ausdehnung der Adsorptionsbande bei geringerer Körnung kleiner ist.

Tabelle 1. *Einfluß der Austauscherkörnung auf die Elutionskonstanten*
Säulendimensionen: $d = 4{,}0$ cm, $A = 3{,}15$ cm², Wofatit L 150, Fließgeschwindigkeit $v = 100$ ml/Std. 100 mg Fe/10 ml 7 m Salzsäure

Element	Körnung mm	Vol. V_e ml	El.konst. E_e	Vol. V_l ml	El.konst. E_l	E_e—E_l
Fe^{III}	$< 0{,}08$	135	$0{,}09_3$	690	$0{,}01_8$	$0{,}07_5$
	0,08—0,15	76,5	$0{,}16_5$	1358	$0{,}00_9$	$0{,}15_6$
	0,8 —1,0	15,2	$0{,}82_8$	2680	$0{,}00_5$	$0{,}82_3$

Weitere Messungen ergaben, daß der Konzentrationsgradient dc/dl — Änderung der Lösungskonzentration je Längeneinheit der Säule — an den Fronten der Adsorptionsbande mit abnehmender Körnung wesentlich zunimmt.

Aus diesen Untersuchungen kann man entnehmen, daß für die quantitativen Trennungen zweier oder mehrerer Elemente in salzsaurer Lösung die Verwendung einer geringen Austauscherkörnung am günstigsten ist. Die Berücksichtigung der Fließgeschwindigkeit, die wesentlich die Trennzeit beeinflußt, begrenzt das Aufreiben des Austauschers zu einem möglichst feinen Korn.

Für die gleichzeitige Bedienung von 10—20 Säulen wird nach wie vor ein Korngemisch von 0,08—0,15 mm Durchmesser am günstigsten sein, vor allem dann, wenn die Elutionskonstanten der zu trennenden Elemente sich genügend unterscheiden.

Ist jedoch eine Anwendung auf schwierige Probleme beabsichtigt, soll die Analysenzeit für wenige Proben möglichst klein sein oder werden geringe Elutionsvolumina benötigt, dann läßt sich mit besonderem Vorteil sogenannter Ionenaustauscherschlamm verwenden.

Dieser Schlamm hat einen Korndurchmesser unter 0,08 mm und setzt sich aus Teilchen zusammen, die etwa zu 50% 0,08—0,06 mm und zu 50% einen geringeren Durchmesser haben. 3—4 cm lange Säulen eines Querschnittes von etwa 3 cm^2 leisteten infolge des geringen Raumbedarfes der Adsorptionsbanden bezüglich des Trenneffektes das gleiche wie 10—15 cm lange Säulen mit der Körnung 0,08—0,15 mm. Die Wasch- und Elutionsvolumina gingen gegenüber der gröberen Körnung auf $^1/_3$ bzw. die Hälfte zurück. Die Fließgeschwindigkeit von 100 bis 150 ml/Std wurde mit Hilfe von Wasserstrahlvakuum erreicht.

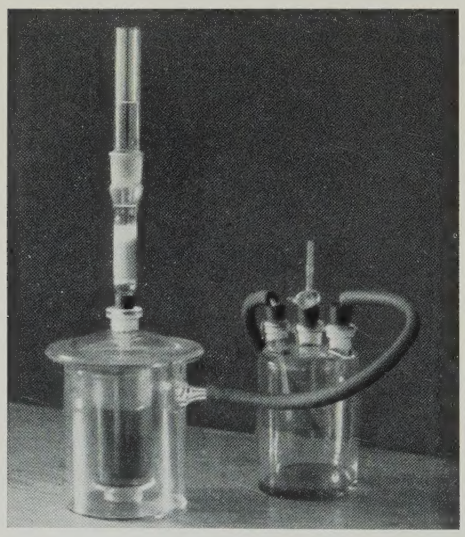


Abb. 1
Apparatur zum Arbeiten mit Ionenaustauscherschlamm

Infolge der größeren Reaktionsfähigkeit des kleinen Kornes und der geringen Säulenhöhe sind diese Säulen sehr schnell und einfach herzustellen und in die entsprechende Säuremolarität zu bringen. Die quantitative Trennung mit Hilfe eines Ionenaustauschers ist damit zu einer

einfachen Filtration reduziert und universell auch im Betriebslaboratorium anwendbar.

Abb. 1 zeigt die Apparatur zur quantitativen Trennung von Elementen bei Verwendung von Ionenaustauscherschlamm.

Tab. 2 gibt für die quantitative Trennung von Aluminium und Eisen(III) Belegzahlen, deren Fehlergrenzen die üblichen nicht überschreiten.

Tabelle 2. *Quantitative Trennung von Al/Fe mit Ionenaustauscherschlamm*
Körnung $< 0{,}08$ mm, Säulendimensionen: $d = 3{,}5$ cm; $A = 3{,}0$ cm²

	Al in mg		Fehler		Fe in mg		Fehler	
	vorgelegt	gefunden	mg	Rel.-%	vorgelegt	gefunden	mg	Rel.-%
1. Gang	39,13	39,18	0,05	0,12	35,57	35,54	0,03	0,08
2. Gang	39,13	39,06	0,07	0,18	35,57	35,54	0,03	0,08

Auch die früher geschilderte Trennung von Eisen und Indium[5] läßt sich durch die Anwendung von Ionenaustauscherschlamm wesentlich vereinfachen. So lassen sich in einer oben beschriebenen Säule im Tag ohne weiteres zwei quantitative Analysen durchführen. Ein Kippen der Säule ist nicht notwendig.

2. Quantitative Trennungen

Die Bedingung für eine quantitative Trennung zweier Elemente wurde bereits mit Ungleichung (3) in der V. Mitteilung[1] formuliert. Unter Berücksichtigung verschiedener Elementkonzentrationen ergänzt sich diese Ungleichung zu folgender:

$$^{x}E_l^{1} - {}^{y}E_e^{2} > 0, \qquad (1)$$

d. h. die Elutionskonstante $^{x}E_l^{1}$ des mit x mg vorliegenden Elementes 1 (das sofort durch die Säule läuft) muß größer sein als die Elutionskonstante E_e des mit y mg vorliegenden Elementes 2 (das vom Austauscher zunächst quantitativ gebunden wird).

Ist die Ungleichung (1) bei irgendeiner Salzsäurekonzentration gültig, dann gelingt eine quantitative Trennung. Einschränkungen der Gültigkeit von Ungleichung (1) ergeben sich vor allem durch Elementkonzentrationen x und y, die von 36 mg/Probelösung verschieden sind. Gilt in Ungleichung (1)

$$x = y = 36 \text{ mg/Probelösung}, \qquad (2)$$

dann können die Trennungsmöglichkeiten direkt aus den Abb. 1 und 2 der V. Mitteilung[1] entnommen werden. Weiterhin sind folgende Möglichkeiten gegeben:

1. Konzentration des Elementes 2, $y = 36$ mg/Probelösung:

$$x < 36 \text{ mg/Probelösung}: {}^{x}E_l \geqq {}^{36}E_l, \qquad (3\,a)$$

d. h. liegt das Element 1 mit weniger als 36 mg/Probelösung vor, so ist die zugehörige ${}^{x}E_l$ höchstens gleich oder größer als ${}^{36}E_l$. Ist also unter den Bedingungen der Gleichung (2) Ungleichung (1) erfüllt, so wird diese Gültigkeit durch (3a) nicht aufgehoben. Wenn demgegenüber (3b) gilt

$$x > 36 \text{ mg/Probelösung}: {}^{x}E_l \leqq {}^{36}E_l, \tag{3b}$$

dann kann es eine Konzentration $x_i$mg/Probelösung geben, bei der Ungleichung (1) nicht mehr erfüllt wird. Diese Verhältnisse lassen sich exakt bei Kenntnis der Elemente darstellen; auf jeden Fall ist unter solchen Umständen eine quantitative Trennung nur begrenzt möglich.

2. Konzentration des Elementes 1, $x = 36$ mg/Probelösung:

$$y < 36 \text{ mg/Probelösung}: {}^{y}E_e \leqq {}^{36}E_e. \tag{4a}$$

Da bei geringer Konzentration des Elementes 2 die Elutionskonstante ${}^{y}E_e$ unter Umständen sehr viel kleiner als ${}^{36}E_e$ bei 36 mg/Probelösung werden kann, wird in diesen Fällen Ungleichung (1) immer erfüllt und eine quantitative Trennung möglich sein.

Gilt aber die Beziehung (4b)

$$y > 36 \text{ mg/Probelösung}: {}^{y}E_e \geqq {}^{36}E_e, \tag{4b}$$

so ist u. U. bei einer Konzentration des Elementes 2 von $y_i$mg/Probelösung Ungleichung (1) nicht mehr gültig. Welche Größe dabei y_i erreichen muß, hängt in jedem Falle von dem absoluten Wert der Ungleichung (1) und von der Konzentrationsabhängigkeit der Elutionskonstante ${}^{y}E_e$ ab. — Tabelle 3 (S. 245) gibt für sämtliche bisher mit Wofatit L 150 untersuchten Elemente die möglichen Zweifachtrennungen an. Dabei ist die günstigste Säuremolarität, die Größe der Elutionskonstantendifferenz nach Ungleichung (1) und der Quotient aus den beiden Elutionskonstanten, der zahlenmäßige Vergleiche zwischen den einzelnen Trennungen erlaubt, mit aufgeführt. Unter den angegebenen Bedingungen läuft das zuerst genannte Element sofort durch die Säule hindurch, während das andere zunächst gebunden wird. Selbstverständlich lassen sich weitere Kombinationen für Dreifachtrennungen oder Elementgruppentrennungen zusammenstellen, für die sich ebenfalls sehr günstige Werte der Ungleichung (1) ergeben können, wie z. B. an den Systemen Al/Fe/Zn, Al/Fe/Cd und Al-Ca/Fe-Cu/Zn-Cd-Pb gezeigt werden konnte[3]. Tabelle 4 (S. 247) zeigt für das zuletzt genannte System einige Belegzahlen einer quantitativen Analyse von Flugstäuben.

3. Anwendung auf Probleme der Praxis

Die Bestimmung von Kupfer, Zink und Blei im Elektrolytnickel. Quantitative Analysen von Elektrolytnickel auf Kupfer, Zink und Blei sind für die Beurteilung der Qualität von Bedeutung, ihre Ausfüh-

Tabelle 3. *Mögliche quantitative Trennung von Elementen mit einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung*

Zu trennendes Elementgemisch	Sre.molarität b. d. Trennung	$E_i^1 - E_e^2$	E_i^1/E_e^2
Aluminium von			
Kupfer	6	$0{,}11 - 0{,}10 = 0{,}01$	1,1
Zink	2	$0{,}22 - 0{,}03_4 = 0{,}18_6$	6,5
Cadmium . . .	2	$0{,}22 - 0{,}02_2 = 0{,}19_8$	10,0
Quecksilber . .	2	$0{,}22 - 0{,}00_5 = 0{,}21_5$	44,0
Indium	4	$0{,}16 - 0{,}02_5 = 0{,}13_5$	6,4
Zinn(II). . . .	3	$0{,}19 - 0{,}04_6 = 0{,}14_4$	4,1
Zinn(IV) . . .	5	$0{,}14 - 0{,}02_3 = 0{,}11_7$	6,1
Blei	0,5	$0{,}28 - 0{,}00_8 = 0{,}27_2$	35,0
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}28$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}28$	
Eisen(III) . .	8	$0{,}11 - 0{,}09 = 0{,}02$	1,2
Calcium von			
Kupfer	6	$0{,}27 - 0{,}10 = 0{,}17$	2,7
Zink	2	$0{,}34 - 0{,}03_4 = 0{,}30_6$	10,0
Cadmium . . .	2	$0{,}34 - 0{,}02_2 = 0{,}31_8$	15,5
Quecksilber . .	2	$0{,}34 - 0{,}00_5 = 0{,}33_5$	68,0
Indium	4	$0{,}34 - 0{,}02_5 = 0{,}31_5$	13,6
Zinn(II). . . .	3	$0{,}34 - 0{,}04_6 = 0{,}29_4$	7,4
Zinn(IV) . . .	5	$0{,}30 - 0{,}02_3 = 0{,}27_7$	13,0
Blei	0,5	$0{,}36 - 0{,}00_8 = 0{,}35_2$	45,0
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}36$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}36$	
Mangan(II) . .	9,7	$0{,}23 - 0{,}10 = 0{,}13$	2,3
Eisen(III) . .	8	$0{,}22 - 0{,}09 = 0{,}13$	2,4
Magnesium von			
Kupfer	6	$0{,}22 - 0{,}10 = 0{,}12$	2,2
Zink	2	$0{,}22 - 0{,}03_4 = 0{,}18_6$	6,5
Cadmium . . .	2	$0{,}22 - 0{,}02_2 = 0{,}19_8$	10,0
Quecksilber . .	2	$0{,}22 - 0{,}00_5 = 0{,}21_5$	44,0
Indium	4	$0{,}22 - 0{,}02_5 = 0{,}19_5$	8,8
Zinn(II). . . .	3	$0{,}22 - 0{,}04_6 = 0{,}17_4$	4,8
Zinn(IV) . . .	5	$0{,}22 - 0{,}02_3 = 0{,}19_7$	9,6
Blei	0,5	$0{,}22 - 0{,}00_8 = 0{,}21_2$	27,5
Antimon(III) .	0.5	$0{,}22 - \sim 0{,}22$	
Wismut(III) .	0,5	$0{,}22 - \sim 0{,}22$	
Mangan(II) . .	9,7	$0{,}22 - 0{,}10 = 0{,}12$	2,2
Eisen(III) . .	8	$0{,}22 - 0{,}09 = 0{,}13$	2,4
Nickel von			
Kupfer	6	$0{,}25 - 0{,}10 = 0{,}15$	2,5
Zink	2	$0{,}36 - 0{,}03_4 = 0{,}32_6$	10,6
Cadmium . . .	2	$0{,}36 - 0{,}02_2 = 0{,}33_8$	16,4
Quecksilber . .	2	$0{,}36 - 0{,}00_5 = 0{,}35_5$	72,0
Indium	4	$0{,}32 - 0{,}02_5 = 0{,}29_5$	12,8
Zinn(II). . . .	3	$0{,}34 - 0{,}04_6 = 0{,}29_4$	7,4
Zinn(IV) . . .	5	$0{,}28 - 0{,}02_3 = 0{,}25_7$	12,2

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Zu trennendes Elementgemisch	Sre.molarität b. d. Trennung	$E_l^1 - E_e^2$	E_l^1/E_e^2
Nickel von			
Blei	0,5	$0{,}38 - 0{,}00_8 = 0{,}37_2$	47,5
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}38$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}38$	
Eisen(III) . .	8	$0{,}13 - 0{,}10 = 0{,}03$	1,3
Kobalt	8 (80° C)		
Gallium von			
Zink	2	$0{,}30 - 0{,}03_4 = 0{,}26_6$	8,8
Cadmium . . .	2	$0{,}30 - 0{,}02_2 = 0{,}27_8$	13,6
Quecksilber . .	2	$0{,}30 - 0{,}00_5 = 0{,}29_5$	60
Indium	4	$0{,}19 - 0{,}02_5 = 0{,}16_5$	7,6
Zinn(II). . . .	3	$0{,}25 - 0{,}04_6 = 0{,}20_4$	5,4
Zinn(IV) . .	5	$0{,}15 - 0{,}02_3 = 0{,}12_7$	6,5
Blei	0,5	$0{,}38 - 0{,}00_8 = 0{,}37_2$	47,5
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}38$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}38$	
Arsen(III) von			
Kupfer	6	$0{,}20 - 0{,}10 = 0{,}10$	2,0
Zink	2	$0{,}27 - 0{,}03_4 = 0{,}23_6$	7,9
Cadmium . . .	2	$0{,}27 - 0{,}02_2 = 0{,}24_3$	12,3
Quecksilber . .	2	$0{,}27 - 0{,}00_5 = 0{,}26_5$	54
Indium	4	$0{,}23 - 0{,}02_5 = 0{,}20_5$	9,2
Zinn(II). . . .	3	$0{,}25 - 0{,}04_6 = 0{,}20_4$	5,4
Zinn(IV) . . .	5	$0{,}21 - 0{,}02_3 = 0{,}18_7$	9,1
Blei	0,5	$0{,}27 - 0{,}00_8 = 0{,}26_2$	33,8
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}27$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}27$	
Mangan(II) von			
Zink	2	$0{,}27 - 0{,}03_4 = 0{,}23_6$	7,9
Cadmium . . .	2	$0{,}27 - 0{,}02_2 = 0{,}24_3$	12,3
Quecksilber . .	2	$0{,}27 - 0{,}00_5 = 0{,}26_5$	54
Indium	4	$0{,}24 - 0{,}02_5 = 0{,}21_5$	9,6
Zinn(II). . . .	3	$0{,}25 - 0{,}04_6 = 0{,}20_4$	5,4
Zinn(IV) . . .	5	$0{,}15 - 0{,}02_3 = 0{,}12_7$	6,5
Blei	0,5	$0{,}30 - 0{,}00_8 = 0{,}29_2$	37,5
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}30$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}30$	
Eisen(III) von			
Zink	2	$0{,}25 - 0{,}03_4 = 0{,}21_6$	7,4
Cadmium . . .	2	$0{,}25 - 0{,}02_2 = 0{,}22_3$	11,4
Quecksilber . .	2	$0{,}25 - 0{,}00_5 = 0{,}24_5$	50
Indium	4	$0{,}04 - 0{,}02_5 = 0{,}01_5$	1,6
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}6$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}6$	
Kupfer von			
Zink	2	$0{,}2 - 0{,}03_4 = 0{,}16_6$	5,9
Cadmium . . .	2	$0{,}2 - 0{,}02_2 = 0{,}17_8$	9,1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Zu trennendes Elementgemisch	Sre.molarität b. d. Trennung	$E_l^1 - E_e^2$	E_l^1/E_e^2
Kupfer von			
Quecksilber	2	$0{,}2 - 0{,}00_5 = 0{,}2$	40
Indium	4	$0{,}06 - 0{,}02_5 = 0{,}03_5$	2,4
Zinn(II). . . .	3	$0{,}1 - 0{,}04_6 = 0{,}05_4$	2,2
Blei	0,5	$0{,}5 - 0{,}00_8 = 0{,}49_2$	6,3
Antimon(III) .	0,5	$\sim 0{,}5$	
Wismut(III) .	0,5	$\sim 0{,}5$	
Zink von			
Quecksilber . .	0,5	$\sim 0{,}09$	
Blei	0,5	$0{,}08_5 - 0{,}00_8 = 0{,}07_7$	10,6
Antimon(III) .	0,3	$\sim 0{,}3$	
Wismut(III) .	0,3	$\sim 0{,}3$	

Tabelle 4. *Ergebnisse quantitativer Analysen metallurgischer Produkte auf Al, Fe und Cd mit Hilfe von Ionenaustauschertrennungen*

Al		Fe		Cd	
gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	gegeben	gefunden
mg		mg		mg	
25,36	25,36	10,5	10,5	10,3	10,3
25,48	25,76	10,9	11,1	10,2	10,1

rung nach klassischen Verfahren ist nicht ganz einfach. Mit Hilfe der hier beschriebenen Trennungsprinzipien gelingt es jedoch, die drei Elemente ohne Fällung vom Überschuß an Nickel zu befreien und colorimetrisch, komplexometrisch oder polarographisch einwandfrei zu bestimmen.

Wie die früher gegebenen Abbildungen[1] und Tabelle 3 erkennen lassen, ist eine quantitative Trennung von Nickel und Kupfer (und damit auch von Nickel und Zink sowie Nickel und Blei) infolge der Größe der Elutionskonstanten in 6—6,5 m Salzsäure gut möglich. Da geringe Kupfermengen sehr fest vom Wofatit gebunden werden[2], liegt auch im vorliegenden Fall (wenig Kupfer neben sehr viel Nickel) ein guter Trenneffekt vor.

Das unter Umständen im Elektrolytnickel vorhandene Eisen gelangt bei der gewählten Säurekonzentration in beide Fraktionen, stört aber die Endbestimmung nach Reduktion in die 2wertige Stufe nicht.

Schwierigkeiten bereitet etwa vorhandenes Kobalt infolge seiner sehr geringen Elutionskonstanten E_l bei 6—6,5 m Salzsäure. Es empfiehlt sich deshalb eine extraktive Abtrennung des Elementes mit α-Nitroso-β-naphthol und Chloroform.

Arbeitsvorschrift

Etwa 3 g Nickelblech werden in 7—8 m Salzsäure durch Zusatz geringer Mengen Wasserstoffperoxyd gelöst, die Lösung wird stark eingeengt und schließlich 6 bis 6,5 m an Salzsäure gemacht. Das Lösungsvolumen soll möglichst gering sein und nicht mehr als 80—100 ml betragen.

Nach Zusatz von α-Nitroso-β-naphthol wird das Kobalt mit Chloroform quantitativ extrahiert. Die kobaltfreie Lösung kann direkt auf eine vorbereitete Ionenaustauschersäule gegeben werden (Säulendimensionen etwa $d = 3$—$3{,}5$ cm, $A = 3{,}0$ cm², Körnung < 0,08 mm). Mit 6,5 m Salzsäure wird das Nickel aus der Säule ausgewaschen und dann werden Kupfer, Zink und Blei mit 0,001 m Salzsäure quantitativ eluiert, wozu bei den oben angegebenen Säulendimensionen etwa 200 ml benötigt werden.

In dem Eluat können die 3 Elemente nach bekannten Verfahren entweder colorimetrisch mit Dithizon und Tetrachlorkohlenstoff, polarographisch oder komplexometrisch bestimmt werden.

Tabelle 5. *Quantitative Bestimmung von Kupfer, Zink und Blei im Elektrolytnickel nach Abtrennung des Nickels mit Ionenaustauscherschlamm*

Wofatit L 150; Körnung < 0,08 mm; Säulendimensionen: $d = 3$—$3{,}5$ cm $A = 3{,}15$ cm²

Einwaage: 3 g Nickelblech			
Nr.	Cu %	Zn %	Pb %
1	0,015	0,037	0,005
2	0,015	0,036	0,005
3	0,014	0,036	0,004
4	0,014	0,036	0,004

Mischungen aus: 4 g Nickelchlorid + 2,00 mg Blei + 0,60₀ mg Kupfer			
	mg		mg
5	$0{,}60_0$		2,01
6	$0{,}59_5$		2,04
7	$0{,}59_3$		1,99

Tabelle 5 zeigt Werte von 4 Parallelanalysen eines Nickelblechs sowie von 3 Mischungen aus Nickel-, Blei- und Kupferchlorid, woraus die gute Reproduzierbarkeit zu erkennen ist.

Die Isolierung und quantitative Bestimmung von Zink und Blei aus Kupferschiefer und ähnlichen Erzen. Für eine schnelle quantitative Untersuchung zahlreicher geologischer Proben von Kupferschiefer auf Zink und Blei konnte die Adsorption dieser Elemente in 3 m Salzsäure an dem Wofatit L 150 ausgenutzt werden.

Nach dem oxydativen Aufschluß des Erzes (Einwaage etwa 1—2 g) wird die Lösung 3,0 m salzsauer gemacht und über eine Austauschersäule gegeben. Dabei wird nur Blei und Zink gebunden, während alle anderen Elemente durchlaufen und sich sofort auswaschen lassen. Blei und Zink werden danach mit 0,001 m Salzsäure eluiert und in einer Lösung mit Komplexon III unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator und Kaliumcyanid sowie Formalin titriert. Tab. 6 zeigt Belegzahlen.

Tabelle 6. *Ergebnisse quantitativer Analysen von Kupferschiefer auf Blei und Zink**

Probe	Pb-Gehalt in Prozent		Zn-Gehalt in Prozent	
A	0,64	0,70	0,77	0,77
B	3,23	3,24	10,14	10,17
C	3,30	3,24	8,92	9,00

* Jeder Wert entspricht einem vollständigen Analysengang.

Die quantitative Gallium/Zinn(IV)-Trennung. Geringe Galliummengen lassen sich sehr gut fluorimetrisch als Galliumoxinat in Chloroform bestimmen[9]. Bei Erzen oder ähnlich kompliziert zusammengesetzten Produkten empfiehlt sich nach dem Aufschluß der Probe eine Abtrennung des Galliums mit Äther aus salzsaurer Lösung. Neben Eisen(III), das vor der Endbestimmung mit Ascorbinsäure reduziert werden kann, gelangen bei zinnhaltigen Substanzen geringe Mengen dieses Elementes mit in den Extrakt. Da diese die Fluorescenz des Galliumoxinates beeinflussen, muß eine quantitative Trennung von Gallium und Zinn durchgeführt werden.

Hierzu befreit man die vereinigten Ätherfraktionen durch Destillation vom Äther und nimmt den Rückstand so mit Salzsäure auf, daß eine 4 m Lösung entsteht. Gibt man diese über eine Ionenaustauschersäule, so wird infolge der unterschiedlichen Elutionskonstanten nur das Zinn(IV) quantitativ in Form seines Chlorokomplexes gebunden. Das Gallium ist sofort mit 4 m Salzsäure auswaschbar (Tab. 7).

Tabelle 7. *Gallium-Zinn(IV)-Trennung in 4 m Salzsäure*
Wofatit L 150; Körnung 0,08—15 mm; Säulendimensionen d = 10—12 cm
A = 0,8 cm²

	Zinn(IV) vorgelegt in mg/Probe	Gallium	
		vorgelegt	gefunden
		in µg /Probe	
1.	15,0	100	102
2.	15,0	100	100
3.	15,0	100	102

Tabelle 7 zeigt Werte für Gallium-Zinnmischungen im Gewichtsverhältnis 1:150. Da das Zinn(IV) sehr fest gebunden wird, können noch Lösungen mit wesentlich höheren Konzentrationsunterschieden einwandfrei aufgetrennt werden.

Zusammenfassung

In vorliegender Mitteilung wurde gezeigt, daß durch Beachtung der Korngröße des Ionenaustauschers die Arbeitsbedingungen wesentlich vereinfacht werden können, was sich auch sehr in der Trennzeit bemerkbar macht. Unter Bezugnahme auf frühere Mitteilungen werden allgemeine Richtlinien für quantitative Trenneffekte bei Konzentrationsunterschieden der zu trennenden Elemente angegeben und in einer Tabelle werden sämtliche Möglichkeiten der Zweifachtrennungen aufgeführt. Die Differenz bzw. der Quotient der Elutionskonstanten E_l^1 und E_e^2 gestatten, zahlenmäßig den Trenneffekt zu beurteilen.

Die aus der Praxis aufgeführten Beispiele quantitativer Trennungen zeigen, welchen Nutzen heute Ionenaustauscher in der analytischen Chemie haben können.

Für die sorgfältigen Ausführungen der Messungen bin ich Fräulein Fickel und Herrn Kretzschmar zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Jentzsch, D.: diese Z. **148**, 321 (1955). — [2] Jentzsch, D.: diese Z. **148**, 325 (1955). — [3] Jentzsch, D.: Vortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, München, 15. 9. 1955; Ref. Angew. Chem. im Druck. — [4] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 17 (1955). — [5] Jentzsch, D., I. Frotscher, G. Schwerdtfeger u. G. Sarfert: diese Z. **144**, 8 (1955). — [6] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **146**, 88 (1955). — [7] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **147**, 20 (1955). — [8] Samuelson, O.: Ionexchangers in Analytical Chemistry, Almquist u. Wiksell, Stockholm, New York (1952). — [9] Sandell, E. B.: Ind. Engng. Chem, anal. Edit. **13**, 844 (1941).

Dr. D. Jentzsch, Dipl.-Chem., z. Zt. Altena/Westf., Gartenstr. 48

Aus dem chemischen Institut der Montanistischen Hochschule Leoben (Österreich)

Die Bestimmung von Magnesium in Eisensorten

Von

R. Reichert

(*Eingegangen am 31. Dezember 1955*)

Die Verwendbarkeit von Gußeisen in der Technik wird durch die Sprödigkeit des Materials, die auch ein nachträgliches Verformen unmöglich macht, stark eingeschränkt. Durch Zulegieren von starken Reduktionsmitteln gelingt es, ein Produkt herzustellen, das als Sphäroguß bezeichnet, den Graphit in kugeliger Form enthält, bessere mechanische Eigenschaften besitzt und vor allem nachträglich verformbar ist. Im technisch häufigsten Fall wird als Legierungsmetall Magnesium verwendet. Die Magnesiumgehalte derartiger Sphärogüsse liegen zwischen 0,1—0,01%, bei Gußstahl auch darunter. Die Bestimmung des Magnesiums erfolgte bisher fast ausschließlich spektralanalytisch[6,7]. Daneben wurden naßchemische Verfahren entwickelt, die jedoch, bedingt durch den hohen Zeitaufwand und die methodischen Schwierigkeiten, kaum als Betrieb- bzw. Schnellmethoden anzusprechen sind.

Bei den zur Verfügung stehenden Methoden zur Magnesiumbestimmung handelt es sich um die Phosphat- oder die Oxinfällung, um die photometrische Bestimmung mit Titangelb und neuerdings um die Titration mit Komplexon[2,3,14,15]. Die photometrische Methode ist auf Grund der großen Schwierigkeiten bei ihrer Durchführung für Betriebs-

verhältnisse wenig geeignet. Die Anwendung der Phosphat- oder Oxinmethode und der Komplexontitration setzt voraus, daß die Begleitelemente entweder abgetrennt oder maskiert werden können.

Durch die Maskierung des Eisens mit Citronensäure oder Sulfosalicylsäure[10] wird aber die Fällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat innerhalb einer doch begrenzten Arbeitszeit unvollständig sein oder völlig verhindert[5,8]. Die Überführung des Eisens in Cyanoferrat(II) oder (III) ist bei derart großen Mengen jedoch nur schwer durchführbar[4]. In allen diesen Fällen wird das Mangan gemeinsam mit dem Magnesium ausfallen und eine nachträgliche Trennung erforderlich machen. Die Metallverbindungen des in jüngster Zeit in die Maßanalyse eingeführten Komplexons[6,7] besitzen sehr verschieden große Komplexbildungskonstanten, so daß es möglich ist, das Eisen und das Mangan, u. a. gemeinsam mit Magnesium zu maskieren, letzteres durch Zusatz geeigneter Ionen zu verdrängen und als Ammoniumphosphat zu fällen. Der hohe Preis des Komplexons läßt aber diese Möglichkeit für Analysen im großen Umfang als ungeeignet erscheinen. Außerdem muß bei all den angeführten gravimetrischen Methoden berücksichtigt werden, daß durch die, wenn auch relativ geringe Löslichkeit der Magnesiumniederschläge, bei den absolut kleinen zu bestimmenden Magnesiummengen große, teilweise unkontrollierbare Fehler verursacht werden.

Nach dem bisher Gesagten muß also eine Magnesiumbestimmung nach einer vorher erfolgten Abtrennung der Begleitelemente durchgeführt werden. Dieser Weg wurde auch bisher ausschließlich beschritten. Die Abtrennung des Eisens kann nun durch Ausäthern der salzsauren Lösung (Rothe-Verfahren) oder durch elektrolytische Abscheidung an Quecksilber (Hillebrand) erfolgen. Beide Verfahren haben den Nachteil, daß das Mangan nicht entfernt wird und zusätzlich — am besten nach Volhard durch Oxydation mit Kaliumpermanganat — abgeschieden werden muß. Hierauf wird zunächst das Zink und dann das Magnesium nach Fischer[1] als Oxinat gefällt und das Magnesiumoxinat mit Kaliumbromat titriert. Eine Variante dieser Methode schließt gewisse Fehlerquellen bei der Titration dadurch aus, daß der Magnesiumoxinatniederschlag in MgO übergeführt, in Salzsäure gelöst und das Magnesium mit Komplexon titriert wird.

Ergänzend zu verschiedenen Literaturangaben[9, 12, 13, 16] konnte G. Graue[6,7] besonders feststellen, daß bei der Abtrennung des Eisens mit Ammoniumsulfid kein Magnesium mitgerissen wird. Außerdem gelingt es auf diese Art, gleichzeitig mit der Fällung die Trennung des Mangans vom Magnesium auf einfachste Art durchzuführen. Da Graue eine photometrische Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb anstrebt, müssen die im Filtrat vorhandenen Schwermetallspuren mit $Zr(OH)_4$ entfernt werden; hierauf wird nach Zusatz von Calciumchlorid als Spurensammler

das Magnesium als Oxinat gefällt. Nach dem Abrauchen der Ammoniumsalze wird nach Zusatz von Titangelb photometriert.

Die Tatsache, daß bei der Fällung des Eisens mit Ammoniumsulfid kein Magnesium mitgerissen wird, ergibt die Möglichkeit, das Magnesium im Filtrat der Fällung nach G. Schwarzenbach u. W. Biedermann[14] mit Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylendiaminotetraessigsäure) und Eriochromschwarz T als Indicator zu titrieren (vgl. auch [2, 3, 15]).

Komplexon ist jedoch ein ausgesprochen unselektives Reagens, daher würden die im Filtrat unvermeidlich vorhandenen Schwermetallspuren mittitriert, und damit zu hohe Werte für Magnesium erhalten werden. Aber durch Zusatz von geeigneten Maskierungsmitteln gelingt es, diese Störungen auszuschalten. Von den im speziellen Fall des Gußeisens vorliegenden Spuren können Eisen, Nickel, Kupfer, usw. durch Zusatz von Kaliumcyanid[4] und Mangan durch Triäthanolamin[11] komplex gebunden werden. Der bei der Magnesiumtitration verwendete Indicator Eriochromschwarz T wird durch Oxydationsmittel leicht zerstört. Neben Eisen(III)-Ionen wirken in dieser Hinsicht besonders unangenehm Manganspuren, da sie im alkalischen Medium durch Luftsauerstoff Mangandioxydhydrate bilden. Durch Zusatz von Ascorbinsäure wird nun einerseits Eisen(III) reduziert, das anschließend mit Kaliumcyanid in Cyanoferrat(II) übergeführt wird, andererseits wird aber dadurch auch eine Oxydation des Mangans verhindert.

Wesentlich für ein einwandfreies Arbeiten ist es, daß sämtliche verwendeten Chemikalien frei von Verunreinigungen sind, die bei der Titration Magnesium vortäuschen, bzw. Oxydationswirkungen hervorrufen können. (Kaliumcyanid enthält oft Kaliumcyanat, das oxydierend wirkt, durch Ascorbinsäure aber reduziert wird.)

Arbeitsvorschrift

Benötigte Chemikalien: 1. 10%ige Kaliumcyanidlösung; 2. Triäthanolamin 1 : 1 mit Wasser verdünnt; 3. Eriochromschwarz T, 1 Teil mit 100 Teilen NaCl fein gepulvert; 4. 0,01 m Komplexonlösung: 3,722 g Komplexon(III) in Wasser zu 1 l gelöst.

Einwaagen: über 0,01% Mg 1 g; bis 0,005% Mg 5 g; bis 0,001% Mg 10 g.

Die Späne werden in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst. Ohne zu filtrieren macht man die heiße Lösung ammoniakalisch und leitet nach Zusatz von 1—2 g festem Ammoniumchlorid Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird abgenutscht und kurz gewaschen. (Die durch das nicht vollständige Auswaschen des Niederschlages zurückgehaltenen Flüssigkeits- bzw. Magnesiummengen können vernachlässigt werden.) Das erwärmte farblose Filtrat wird mit 1 g fester Ascorbinsäure, 10 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung und 2 ml Triäthanolamin (1 : 1) versetzt. Das Endvolumen soll bei 1 g Einwaage etwa 200 ml betragen. Hierauf setzt man nochmals ungefähr 0,5 g Ascorbinsäure zu, erhitzt die Lösung, gibt etwas Indicator in fester Form zu und stellt mit Ammoniak auf einen p_H-Wert von etwa 10 ein. Die rote, bei geringen Magnesiummengen schon blaustichige Lösung wird nun bei etwa 60° C mit 0,01 m Komplexonlösung auf eine reinblaue Farbe titriert. 1 ml Komplexonlösung entspricht 0,2432 mg Magnesium. Der Zeitaufwand beträgt für eine

Einzelbestimmung ungefähr 45 min, bei gleichzeitig durchführbaren Serienanalysen entsprechend weniger.

Die Prüfung der Methode erfolgte an synthetischen Lösungen und an spektralanalytisch untersuchten Sphärogußproben.

Als Zusatz zu den Magnesiumlösungen wurden Gußeisen, bzw. Stahl folgender prozentischer Zusammensetzung verwendet (Tab .1):

Tabelle 1

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
Guß, Probe 1, 3, 5, 6	3,50	1,62	1,68	0,05	0,085	0,12	—	—
Stahl, Probe 2, 4, 7, 8	0,34	0,26	0,52	0,008	0,015	0,08	0,73	3,73

Die Sphärogußproben (9, 10, 11) wurden nicht vollständig analysiert. Wie Tab. 2 zeigt, liegen die Fehler der Magnesiumbestimmung innerhalb der zulässigen Grenzen.

Tabelle 2

Nr.	Einwaage	Gegeben Mg	0,01 m Komplexon-lösung	Gefunden		Δ Mg	Δ Mg
	g	%	ml	Mg mg	Mg %	mg	%
1	1,00	0,428	17,70	4,31	0,431	+0,003	+ 0,7
2	1,00	0,428	17,60	4,28	0,428	0,0	0,0
3	1,00	0,073	3,00	0,730	0,073	0,0	0,0
4	1,00	0,048	1,97	0,480	0,048	0,0	0,0
5	1,00	0,043	1,76	0,428	0,0428		— 0,5
6	1,00	0,017	0,71	0,173	0,0173		+ 1,7
7	5,00	0,006	1,23	0,299	0,006	0,0	0,0
8	10,00	0,002	0,82	0,199	0,002	0,0	0,0
9	2,00	0,037	3,00	0,730	0,0365		— 1,5
10	1,00	0,037	1,51	0,368	0,0368		— 0,5
11	1,00	0,025	1,03	0,251	0,0251		+ 0,4

Literatur

[1] Fischer, J.: Vortrag GDCh. Köln, Sept. 1951. Ref. Angew. Chem. **63**, 521 (1951). — [2] Flaschka, H.: Über die Verwendung von Komplexon in der Maßanalyse, Fortschritte der chem. Forschung, III/2, 1955. — [3] Flaschka, H., u. A. M. Amin: Mikrochim. Acta **1953**, 414; vgl. diese Z. **143**, 217 (1954). — [4] Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **143**, 330 (1954). — [5] Fresenius-Jander: Handb. d. anal. Chemie 3/IIa, 143. — [6] Graue, G.: Chem. Labor Betrieb **7**, 385 (1955). — [7] Graue, G., R. Marotz u. A. Zöhler: Angew. Chem. **67**, 123 (1955); vgl. diese Z. **148**, 385 (1955). — [8] Jander, G. E., E. Wendehorst u. B. Weber: Z. anorg. allg. Chem. **142**, 329 (1925); vgl. diese Z. **67**, 67 (1925/26). — [9] Mayr, C., u. A. Gebauer: diese Z. **113**, 207 (1938). — [10] Moser, L., u. A. Brukl: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 380 (1925); vgl. diese Z. **78**, 141 (1929). — [11] Přibil, R.: Chem. Listy **47**, 1333 (1953); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954). — [12] Richter, F.: diese Z. **121**, 1 (1941). — [13] Schwarz von Bergkampf, E.: diese Z. **83**, 345 (1931). — [14] Schwarzenbach, G., u. W. Biedermann: Chimia **2**, 56 (1948). — [15] Schwarzenbach, G., u.H. Flaschka: Komplexone, Firmenschrift Aktienges. vorm. B. Siegfried, Zofingen. — [16] Shehyn, H.: Analyt. Chemistry **27**, 1341 (1955); vgl. diese Z. **150**, 226 (1956).

Dipl.-Ing. R. Reichert, Leoben, Peter-Tunner-Straße 5 (Österreich)

Aus der Röhrenentwicklung der Telefunken GmbH., Ulm, Donau

Spektralphotometrische Mikrobestimmung von Silicium in Kathodennickel

Von
W. Gann

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1955)

1. Einleitung

Als Trägermaterial für die aus Erdalkalioxyden bestehende Emissionsschicht von indirekt geheizten Oxydkathoden in Elektronenröhren dienen üblicherweise Hülsen aus Kathodennickel. Das ist Reinstnickel mit teils gewollten, teils ungewollten geringen Zusätzen von einigen Hundertsteln oder auch nur einigen Tausendsteln Gewichtsprozenten anderer Elemente, die nicht nur für die mechanische Bearbeitbarkeit des Metalls sondern auch für das Elektronenemissionsvermögen und andere elektrische Eigenschaften der daraus gefertigten Kathoden von entscheidender Bedeutung sind.

Silicium gehört dabei neben Magnesium, Aluminium, Titan und Wolfram zu den sogenannten Aktivatoren, d. h. es vermag durch seine Reduktionswirkung in der Erdalkalioxydschicht das für die Elektronenemission notwendige überschüssige metallische Barium zu erzeugen[2, 4, 5, 7, 12, 14]. Neben dieser erwünschten Wirkung weist jedoch Silicium auch die unangenehme Eigenschaft der Zwischenschichtbildung[2, 4, 5, 7, 12, 14, 15] (Schicht mit hohem spezifischem Widerstand) auf, die besonders für Röhren langer Lebensdauer gefährlich ist. Die steigenden Anforderungen, die an Kathodennickel insbesondere für Spezialröhren gestellt werden, verlangen daher nach Analysenverfahren, die eine rasche und genaue Bestimmung von 0,05 bis herab zu 0,001% Si in Nickel erlauben. Besonders für Forschungszwecke ist es dabei wünschenswert, den Siliciumgehalt der Kathodenhülse einer einzigen Röhre zu ermitteln, d. h. die Einwaage soll zwischen 15 und 50 mg liegen.

Die klassische Methode der gravimetrischen Bestimmung kommt von vornherein nicht in Betracht. Abgesehen vom Zeitaufwand werden für eine Bestimmung 5 bis 10 g Analysenmaterial benötigt und für die abschließende Wägung des Siliciumdioxydes muß eine Mikrowaage zur Verfügung stehen. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, kleinste Siliciummengen quantitativ als gut filtrierbare Kieselsäure abzuscheiden.

Auch das bekannte, in der Röhrenindustrie vielfach angewandte spektralanalytische ASTM-Verfahren[8] bedarf für eine Analyse wenigstens 200 mg Nickel.

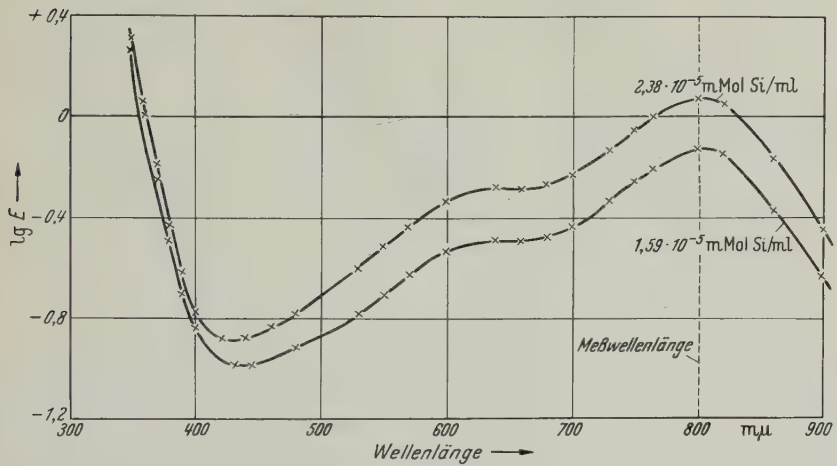


Abb. 1. Absorptionsspektren von Molybdänblaulösungen für 2 Siliciumkonzentrationen (Schichtdicke 2 cm)

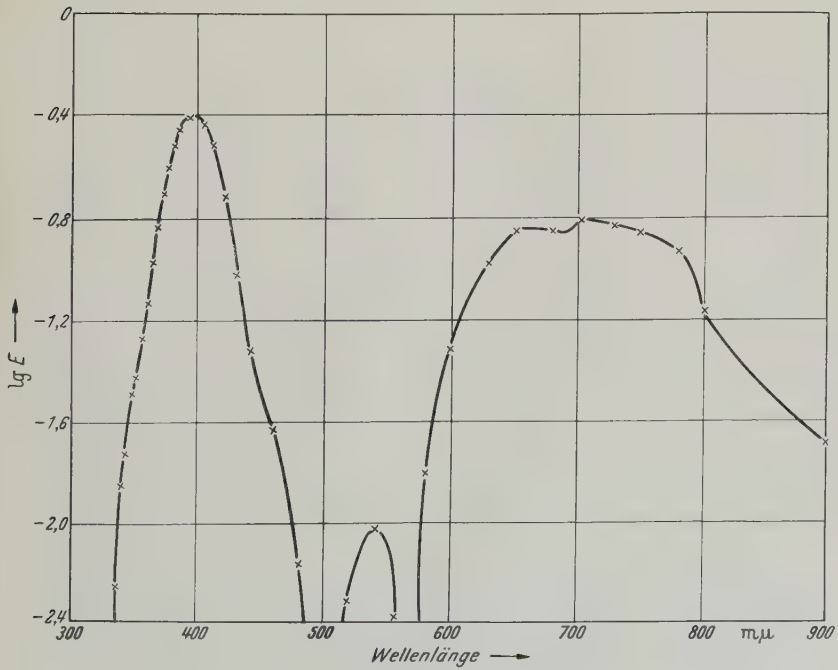


Abb. 2. Absorptionsspektrum einer $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Nickelsulfatlösung (Schichtdicke 2 cm)

Ebenso sind bei verschiedenen von Minster[11], Potter[13] und Luke[10] beschriebenen photometrischen Methoden, welche alle auf der bekannten Molybdänblaureaktion beruhen, Einwaagen erforderlich, die größer sind als die oben geforderte von 15 bis 50 mg. Nach Minster[11] und Potter[13] ist außerdem eine zeitraubende Abtrennung der Legierungshauptbestandteile notwendig, so daß die Erweiterung ihrer Verfahren für kleinere Substanzmengen nicht in Frage kommt.

Luke[10] dagegen führt die Molybdänblaureaktion direkt in der salpetersauren Auflösung des Nickels nach Zugabe von Amidosulfosäure durch und mißt anschließend unter Verwendung eines Filters die Extinktion bei 765 mμ im Evelyn-Photometer. Es wurde versucht, sein Verfahren durch geeignete Abänderungen so zu verfeinern, daß mit kleineren Einwaagen gearbeitet werden kann.

2. Aufnahme der Absorptionsspektren

Um zu überprüfen, ob die von Luke[10] benutzte Wellenlänge von 765 mμ die für die Messung der Extinktion geeignete ist, wurden mit dem Spektralphotometer mit Monochromator M 4 Q von Zeiss (Oberkochen) die Absorptionsspektren von Nickelsulfat- und Molybdänblaulösungen gemessen. Die Molybdänblaulösungen waren aus Wasserglastestlösungen nach der unten angegebenen Analysenvorschrift hergestellt worden. Wie Abb. 1 (S. 255) zeigt, erreicht die Extinktion von Molybdänblau bei 800 mμ ihr Maximum. Aus Abb. 2 (S. 255) ergibt sich außerdem, daß bei dieser Wellenlänge das Absorptionsvermögen der Nickellösung merklich geringer ist als bei der von Luke benutzten.

Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Analysenverfahren wurden daher in Abweichung von Luke[10] alle Absorptionsmessungen bei 800 mμ durchgeführt.

3. Arbeitsvorschriften

*a) Benötigte Reagentien**

Bidestilliertes Wasser (hergestellt im Bidestillierapparat aus Hanauer Quarzglas, Type Bi 2 der Heraeus Quarzschmelze G. m. b. H.).

Salpetersäure (1:1). Ungefähr 65%ige Salpetersäure (Merck, p. a.) wird mit dem gleichen Volumen bidestilliertem Wasser verdünnt.

Wäßrige Ammoniaklösung. Aus käuflicher Ammoniaklösung wird Ammoniak durch Kochen ausgetrieben und in bidestilliertem Wasser in einer Flasche aus Kunststoff aufgefangen bis zur Sättigung.

Amidosulfosäurelösung. 10 g Amidosulfosäure (Schuchard, reinst) werden mit bidestilliertem Wasser zu 100 ml gelöst.

Schwefelsäure (1:3). Ein Volumenteil konzentrierte Schwefelsäure (Merck, p. a.) wird zu 3 Volumenteilen bidestilliertem Wasser gegeben.

Zinn(II)-chloridlösung. 250 mg Zinn(II)-chlorid (Merck, p. a.) wird in wenig konzentrierter Salzsäure (Merck, p. a.) gelöst und mit bidestilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Diese Lösung muß jeden Tag frisch angesetzt werden.

* (Vgl. [10]).

Alle Lösungen sind in Flaschen aus Kunststoff aufzubewahren, um die Aufnahme von löslichem Silicat aus dem Gefäßmaterial zu vermeiden.

b) Vorschrift für Arbeiten mit Vergleichslösung

Im 25 ml-Becherglas werden in 1,25 ml Salpetersäure 20 bis 50 mg Nickel unter Erwärmen gelöst. Die überschüssige Salpetersäure wird nach dem Lösen durch Zugabe von 1,25 ml Amidosulfosäurelösung unschädlich gemacht. Dann wird durch Neutralisieren mit Ammoniak unter Verwendung von Merckschem Universalindicator- oder Kongopapier auf p_H 4 eingestellt. Diese Lösung wird in einem 25 ml-Meßkolben mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Davon werden je 10 ml in zwei 25 ml-Meßkolben abpipettiert, von denen einer wieder mit destilliertem Wasser aufgefüllt wird; diese Lösung dient als Vergleichslösung bei der Absorptionsmessung.

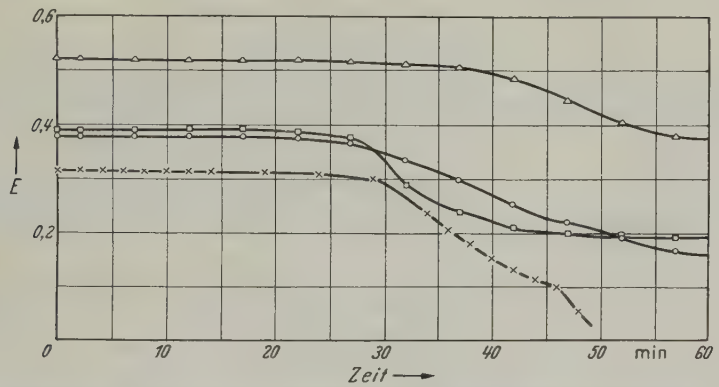


Abb. 3. Extinktion verschiedener Molybdänblaulösungen bei 800 mμ in Abhängigkeit von der Zeit

Zur anderen Probe gibt man 0,25 ml Schwefelsäure (1 : 3)* und 2,5 ml Ammoniummolybdatlösung. Man läßt 5 min stehen und fügt dann nochmals 7,5 ml verd. Schwefelsäure (1 : 3) zu. Nach gründlichem Umschütteln gibt man 0,6 ml Zinn(II)-chloridlösung zu, füllt auf 25 ml auf und mißt anschließend in der 2 cm-Küvette des Zeissschen Spektralphotometers gegen die oben angegebene Vergleichslösung bei 800 mμ die Extinktion *E*.

Wie orientierende Messungen ergeben haben, beginnt die Extinktion ungefähr 25 min nach Zugabe des Zinn(II)-chlorids kleiner zu werden (vgl. Abb. 3). Die Absorptionsmessung muß also innerhalb dieser Zeit durchgeführt werden.

Liegen für Gehalte unter 0,02% Si nur Mengen kleiner als 25 mg vor, so ist es zweckmäßig, die Analysenlösung nach dem Neutralisieren nicht auf 25 ml, sondern nur auf 10 ml aufzufüllen. Hiervon werden 5 ml in einen zweiten 10 ml-Meßkolben abpipettiert, womit die Molybdänblaureaktion wie oben angegeben durchgeführt wird. Die Reagenszusätze müssen dabei natürlich entsprechend kleiner sein. Die zur Entnahme benutzte 5 ml-Pipette wird in den ersten Meßkolben ausgespült, der dann wieder aufgefüllt wird und dessen Inhalt als Vergleichslösung bei der Absorptionsmessung dient.

* Diese Schwefelsäuremenge ist sehr genau einzuhalten, sonst treten Streuungen bei den Ergebnissen auf. Dies ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß für die Bildung einer definierten Silicomolybdänsäure ein definierter Säuregrad notwendig ist. (Vgl. hierzu [1, 7a, 9]).

Für die Konzentration c des Siliciums in der Lösung gilt

$$c = 2{,}042 \cdot 10^{-5}\, E \text{ mMol/ml}$$
$$= 5{,}730 \cdot 10^{-4}\, E \text{ mg/ml} \qquad (1)$$

Für die Durchführung einer einzelnen Analyse werden ungefähr 30 min benötigt; 3 gleichzeitig angesetzte Parallelbestimmungen können in etwa 45 min erledigt werden.

c) Vorschrift für Arbeiten ohne Vergleichslösung

Man führt die Bestimmung in gleicher Weise durch, wie oben in der Vorschrift für Arbeiten mit Vergleichslösung angegeben wurde; nur die Unterteilung der Analysenlösung nach dem Neutralisieren unterbleibt. Die Messung der Extinktion E erfolgt mit destilliertem Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Für die Konzentration c des Siliciums gilt dann

$$c = 2{,}042 \cdot 10^{-5}\, (E - E_{Ni}) \text{ mMol/ml}$$
$$= 5{,}730 \cdot 10^{-4}\, (E - E_{Ni}) \text{ mg/ml} \qquad (2)$$

Dabei bedeutet E_{Ni} die Extinktion der in der Analysenlösung vorhandenen Nickel-Ionen. Diese wird aus der Nickelkonzentration c_{Ni} berechnet nach der Formel:

$$E_{Ni} = 3{,}16 \cdot 10^{-2}\, c_{Ni}, \quad (c_{Ni} \text{ in mg/ml}). \qquad (3)$$

Kathodennickel besteht im allgemeinen zu wenigstens 99,5% aus Ni. Die Konzentration c_{Ni} ist daher durch die Einwaage und das Volumen des benutzten Meßkolbens hinreichend genau bestimmt.

Für die Durchführung einer Analyse werden ungefähr 25 min benötigt. Drei gleichzeitig angesetzte Parallelbestimmungen können in 35 bis 40 min durchgeführt werden.

4. Eichmessungen

Als Siliciumstandardlösung diente eine 0,011 normale Wasserglaslösung, die durch Schmelzaufschluß von Specpure Silicondioxide der Firma Johnson, Matthey & Co. mit wasserfreier Soda im Platintiegel erhalten worden war. Für die Durchführung von Eichmessungen wurde diese Lösung auf das fünfzigfache verdünnt; davon wurden 0,5—5 ml abpipettiert. Die Standardlösungen wurden in Flaschen aus Kunststoff aufbewahrt. Die verdünnte Lösung zeigte nur geringe Haltbarkeit und wurde deshalb täglich frisch hergestellt. Zur Eichung wurden verschiedene Siliciummengen als Wasserglaslösung vorgelegt, mit ungefähr 50 mg Ni^{++} als Nickelsulfatlösung und 1,25 ml Salpetersäure (1 : 1) versetzt und dann so weiter verarbeitet, wie oben für die Nickelanalyse mit Vergleichslösung angegeben ist.

Die graphische Darstellung ergab, daß ein linearer Zusammenhang zwischen Siliciumkonzentration c und der gemessenen Extinktion E besteht, d. h. das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt.

Durch die Eichpunkte wurde nach der Gausschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate die optimale Gerade berechnet. Es ergab sich

$$E = (4{,}897 \pm 0{,}002) \cdot 10^{+4}\, c \qquad (c \text{ in mMol/ml}). \qquad (4)$$

Hieraus wurden die oben angegebenen Berechnungsformeln abgeleitet.

Die Tatsache, daß die Eichgerade durch den Ursprung geht, ist ferner ein Beweis für die Reinheit der benutzten Reagentien. Wenn ein merklicher Blindgehalt vorhanden wäre, müßte sie parallel verschoben sein.

Die Arbeitsvorschrift mit Vergleichslösung erlaubt zwar im großen und ganzen die Bestimmung von Silicium mit den geforderten kleinen Einwaagen, doch gehen immer drei Fünftel bzw. die Hälfte der kostbaren Einwaage der eigentlichen Siliciumbestimmung verloren, da sie wegen der Eigenabsorption der Nickel-Ionen nur als Vergleichslösung bei der Absorptionsmessung benutzt werden. Kathodennickel enthält nun im allgemeinen wenigstens 99,5% Ni, d. h. man erhält bei der Analyse eine Lösung, deren Nickelgehalt auf 0,5% genau bekannt ist. Die Messung des Absorptionsvermögens von 14 Nickellösungen verschiedener Konzentration hat ergeben, daß bei der Meßwellenlänge von 800 mμ die Extinktion proportional der Nickelkonzentration ist. Die Berechnung der optimalen Geraden durch die Meßpunkte ergab für die 2 cm-Küvette zwischen der Nickelkonzentration c_{Ni} und der durch die Nickel-Ionen bedingten Extinktion E_{Ni} die Beziehung

$$E_{Ni} = (3{,}16 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-2} \cdot c_{Ni} \qquad (c_{Ni} \text{ in mg/ml}) \qquad (3a)$$

5. Störungen

Bei Anwesenheit von Wolfram konnten keine reproduzierbaren Werte erhalten werden. Dies rührt wohl daher, daß Wolfram durch Zinn(II)-chlorid ebenfalls zu einer blauen Verbindung reduziert wird, oder es wird die kolloidale Kieselsäure durch ausgeflockte Wolframsäure mitgerissen. Auch bei Gehalten unter 0,004% Si konnten nach den beschriebenen Verfahren keine reproduzierbaren Resultate erhalten werden. Dies ist wohl durch ein zu schnelles Ausbleichen der Molybdänblaulösung zu erklären. Im Gegensatz dazu konnte Luke[10] bei den genannten Gehalten kein Ausbleichen beobachten. Wahrscheinlich arbeitete er, da er von größeren Einwaagen ausging, auch bei diesen geringen Si-Konzentrationen im Nickel noch mit größeren Si-Konzentrationen in den zu photometrierenden Lösungen.

6. Bestimmung von Siliciumgehalten unter 0,004%

Auf 10% genau reproduzierbare Werte konnten für Nickel mit weniger als 0,004% Si-Gehalt erhalten werden, wenn zur gelösten Metallprobe noch zusätzlich eine bekannte Menge Si als Wasserglaslösung gegeben wurde, so daß der Gesamtgehalt ungefähr 0,01% betrug und die Bestimmung dann so durchgeführt wurde, wie unter 3b angegeben ist. Der Si-Gehalt der Legierung wurde aus der Differenz zwischen der gefundenen und der als Wasserglas zugesetzten Siliciummenge ermittelt.

7. Beleganalysen

Zur Verfügung standen verschiedene Kathodennickelsorten, deren Siliciumgehalte nach anderen, meist klassischen Verfahren und unter Benutzung sehr großer Einwaagen zum Teil von verschiedenen Laboratorien festgestellt worden waren. Für Testanalysen wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Materialien benutzt.

Tabelle 1. *Für Beleganalysen benutzte Materialien*

Bezeichnung	Art und Befund anderer Verfahren
Ni I	Gravimetrisch $0{,}02_0$; $0{,}02_3$; 0,02% Si
Ni II	Gravimetrisch $0{,}04_7$; 0,04% Si
Ni III	Gravimetrisch $0{,}2_1$% Si
Ni IV	Spektralanalytisch $0{,}001_6$% Si*

* Der angegebene Analysenwert darf nur als Richtwert für die Größenordnung des Siliciumgehaltes betrachtet werden.

Um nun verschiedene „Einwaagen" in der verlangten Größenordnung mit unterschiedlichem Siliciumgehalt zu bekommen, wurden abgewogene Proben von Ni I, Ni II und Ni III in der in den Arbeitsvorschriften angegebenen Weise aufgelöst; anschließend wurden zusätzlich

Tabelle 2. *Bestimmungen mit Vergleichslösung*

Probe hergestellt aus	„Einwaage" (Gesamtnickelmenge berechnet aus Metall + Sulfat) mg	vorgelegter Si-Gehalt bezogen auf Gesamtnickel %	Gefundener Si-Gehalt bezogen auf Gesamtnickel %	Inhalt des Meßkolbens
Ni I + Nickelsulfat	20,2	0,012	0,012	10 ml
	20,4	0,023	0,024	„
	20,3	0,018	0,019	„
	10,2	0,023	0,025	„
	15,2	0,015	0,016	„
	25,1	0,0048	0,0050	„
	25,4	0,018	0,018	25 ml
	40,8	0,023	0,024	„
	50,6	0,014	0,015	„
	35,5	0,017	0,017	„
Ni II + Nickelsulfat	49,4	0,047	0,045	25 ml
	49,3	0,047	0,049	„
	52,4	0,044	0,046	„
	43,2	0,036	0,038	„
Ni III + Nickelsulfat	20,1	0,046	0,044	25 ml
	15,2	0,13	0,12	„
	14,2	0,21	0,21	„
Ni IV	112,4	$0{,}001_6$	0,0012	25 ml
	104,4		0,0012	„
	109,2		0,00095	„

noch abgemessene Mengen einer Lösung von p.a.-Nickelsulfat bekannten Gehalts zugegeben. Mit der so erhaltenen Flüssigkeit wurde dann nach Vorschrift 3b bzw. 3c eine Siliciumbestimmung durchgeführt und hieraus die auf die insgesamt enthaltene Nickelmenge als „Einwaage" bezogenen prozentualen Siliciumgehalte errechnet. Bei der Berechnung der vorgelegten Siliciumgehalte wurde wegen der bekannten, bereits eingangs erwähnten Schwierigkeit, das Silicium als Kieselsäure quantitativ abzuscheiden, jeweils der höchste gravimetrisch ermittelte Wert zugrunde gelegt. Außerdem wurden noch Ni III und Ni IV analysiert, um die Brauchbarkeit der entwickelten Methoden auch für Siliciumgehalte zu überprüfen, die bei Kathodennickel als ausgesprochen extrem betrachtet werden müssen.

Tabelle 3. *Bestimmungen ohne Vergleichslösung*

Probe hergestellt aus	„Einwaage" (Gesamtnickelmenge aus Metall + Sulfat mg	Vorgelegter Si-Gehalt bezogen auf Gesamtnickel %	Gefundener Si-Gehalt bezogen auf Gesamtnickel %	Inhalt des Meßkolbens
Ni I + Nickelsulfat	4,1	0,023	0,025	10 ml
	6,4	0,015	0,016	„
	10,0	0,0048	0,006	„
	10,2	0,018	0,019	25 ml
	16,3	0,023	0,025	„
	20,2	0,014	0,015	„
	14,2	0,017	0,019	„
Ni II + Nickelsulfat	19,8	0,047	0,045	25 ml
	19,7	0,047	0,048	„
	21,0	0,044	0,045	„
	17,3	0,036	0,038	„
Ni III + Nickelsulfat	6,1	0,13	0,12	25 ml
	5,7	0,21	0,18	„

In Tab. 2 und 3 sind die erhaltenen Analysenresultate zusammengestellt. Die Übereinstimmung und Reproduzierbarkeit der Werte kann als äußerst zufriedenstellend bezeichnet werden. Die relative Genauigkeit beträgt für Werte zwischen 0,005 und 0,2% Siliciumgehalt $\pm$ 5%, bei Gehalten unter 0,005% Silicium $\pm$ 10%.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei auf der bekannten Molybdänblaureaktion beruhende spektralphotometrische Mikroanalysenverfahren zur Bestimmung von Silicium in Kathodennickel beschrieben. Die angegebenen Methoden erlauben es, in Einwaagen von 5—50 mg Siliciumgehalte von 0,2% bis herab zu 0,005% mit einer relativen Genauigkeit von $\pm$ 5% zu ermitteln; Gehalte unter 0,005% Silicium können mit einer relativen Genauigkeit von $\pm$ 10% bestimmt werden.

Herrn Dr. W. Düsing danke ich für wertvolle Anregungen. Zu besonderem Dank bin ich Fräulein W. Wegner für die sorgfältige Vorbereitung und Durchführung der Messungen verpflichtet.

Literatur

[1] Blasius, E., u. A. Czekay: diese Z. **147**, 1 (1955). — [2] Bounds, A. M., and P. N. Hambleton: Electrical Engineering **72**, 536 (1953). — [3] Boyd, J. R.: Analyt. Chemistry **24**, 805 (1952); vgl. diese Z. **137**, 458 (1952/53). — [4] Challansonnet, J.: Le Vide **51**, 22 (1954). — [5] Dahlke, W.: Telefunken-Zeitung **27**, 76 (1954). — [6] Dahlke, W., u. H. Rothe: Elektronenröhren-Physik in Einzelberichten, München 1953, S. 127. — [7] Espe, W.: Glas- und Hochvakuum-Technik **1**, 63 (1952). — [7a] Jean, M.: Chim. analytique **37**, 125 (1955); vgl, diese Z. **149**, 200 (1956). — [8] Jaycox, E. K.: in Methods for Emission Spectrochemical Analysis. herausgegeben von der *American Society for Testing Materials*, Philadelphia 1953, S. 48. — [9] Kenyon, O. A., and H. A. Bewick: Analyt. Chemistry **25**, 145 (1953); vgl. diese Z. **144**, 221 (1955). — [10] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **25**, 148 (1953); vgl. diese Z. **144**, 218 (1955). — [11] Minster, J. T.: Analyst (London) **71**, 428 (1946). — [12] Nguyen Thien-Chi: Le Vide **51**, 33 (1954). — [13] Potter, G. V.: Analyt. Chemistry **22**, 927 (1950); vgl. diese Z. **134**, 65 (1951/52). — [14] Rittner, E. S.: Philips Res. Rep. **9**, 184 (1953). — [15] Weber, A. P.: Telefunken-Zeitung **26**, 123 (1953).

Dr. W. Gann, Telefunken GmbH., Röhrenwerk Ulm.
Ulm/Donau, Söflinger Straße 100

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Szeged (Ungarn)

Maßanalytisches Schnellverfahren zur Bestimmung der Hypophosphite

Von

D. Kőszegi und É. Salgó

(Eingegangen am 29. November 1955)

Zur maßanalytischen Bestimmung der Hypophosphite empfahl D. Kőszegi[1] im Jahre 1926 ein genaues und verhältnismäßig rasch ausführbares Verfahren, dem die Oxydationswirkung des Permanganats in neutraler Lösung zugrunde liegt.

Das Ung. Arzneibuch V beschreibt ein bromometrisches Verfahren, das dem Wesen nach mit der von A. Végh und L. Kovács[2] ausgearbeiteten Methode identisch ist. Die Autoren oxydieren das Hypophosphit mit überschüssigem Brom (Hypobromit in schwefelsaurer Lösung) zu Phosphat und titrieren die als Reduktionsprodukt entstandene Bromwasserstoffsäure. Diese steht in stöchiometrischer Beziehung zur oxydierten Hypophosphitmenge und ist somit ein Maß des vorliegenden Hypophosphitgehaltes.

Nach dem Ung. Arzneibuch V wird statt mit Natriumhypobromit in saurer Lösung einfach mit frisch bereitetem, gesättigtem Bromwasser oxydiert.

Diese Methode und ihre Variante wurden vor Jahren von uns einer Nachprüfung unterzogen. Dabei ergaben sich zunächst viel zu hohe Resultate. Die Fehler konnten aber beseitigt werden, als man einer privaten Mitteilung von Végh entsprechend den Blindwert berücksichtigte, der durch einen Bromwasserstoffgehalt des Bromwassers zustandekommt (vgl. Tab. 1, S. 264). Der Bromwasserstoff ist offenbar schon in dem elementaren Brom vorhanden, das zur Herstellung des Bromwassers dient, und die verschiedenen Handelspräparate von Brom weisen oft sehr große Unterschiede im HBr-Gehalt auf. Von den von uns untersuchten 3 Präparaten lieferte das analytisch reine Brompräparat der Firma Merck die geringsten Fehler (+0,376 bis +1,05%), während bei zwei technischen Präparaten außerordentlich große Pluswerte auftraten (+17,00 bis +21,09%).

Ein Verfahren, bei dem man mit so großen Blindwerten arbeiten muß, scheint uns nicht empfehlenswert. Nachteile des Verfahrens sind auch die unbequeme Ausführung, die Belästigung durch das Brom und der verhältnismäßig große Zeitbedarf. Das permanganometrische Verfahren von Köszegi hat demgegenüber recht große Vorzüge. Die Ausführung gestaltet sich wie folgt:

Man löst $^1/_{100}$ Äquivalentgewicht des zu untersuchenden Hypophosphits in Wasser zu 100 ml und kocht eine Abnahme von 20 ml dieser Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 40 ml 0,1 n Permanganatlösung 5 min lang. (Bei Alkalihypophosphiten sind der Flüssigkeit noch 20—25 ml gesättigtes Gipswasser zuzusetzen.) Dann füllt man die erkaltete Flüssigkeit bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in 50 ml des Filtrates nach Zugabe von 1,5 g Kaliumjodid und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das freigesetzte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung.

Végh und Kovács[2] bezeichnen dieses Verfahren als die schnellste und einfachste unter allen permanganometrischen Methoden, jedoch betrachten die Verff. das 5 min lange Kochen mit dem Permanganatüberschuß als grundsätzlichen Fehler, Unter Berufung auf Kolthoff nehmen die Verff. an, daß während des Kochens besonders in Gegenwart des Braunsteinniederschlages bereits merkliche Permanganatzersetzung eintrete. Wir überzeugten uns demgegenüber durch besondere Versuche, daß 20 ml einer 0,1 n Permanganatlösung bei 5 min langem Kochen ihren Titer vollkommen unverändert beibehielten. Die untersuchte Lösung war allerdings frei von Braunstein. Daß aber auch dieser nicht störend wirkt, beweisen die vielen richtigen Resultate der im hiesigen Institut ausgeführten Hypophosphitbestimmungen. Die von Végh und Kovács angeführten Überwerte (101,2% statt des Sollwertes von 97,4%)

Tabelle 1. $Ca(H_2PO_2)_2$-*Bestimmung nach dem Ung. Arzneibuch V*

Qualität des zum Bromwasser verwendeten Broms	$Ca(H_2PO_2)_2$ Einwaage g	$Ca(H_2PO_2)_2$ Prozentgehalt der Substanz		Verbrauch an 0.1 n $KMnO_4$-Lösung: ohne Berücksichtigung der Blindprobe ml	Verbrauch an 0.1 n $KMnO_4$-Lösung: mit Berücksichtigung der Blindprobe ml	Ohne Blindprobe $Ca(H_2PO_2)_2$ %	Mit Blindprobe $Ca(H_2PO_2)_2$ %	Abweichungen von den gravimetrischen Werten in Prozenten: ohne Bl.-Pr.	Abweichungen von den gravimetrischen Werten in Prozenten: mit Bl.-Pr.
pro anal., Merck . . .	0,02500	99,80	Nach der gravimetrischen Bestimmung berechnet.	11,78	11,66	100,176	99,156	+ 0,376	—0,644
pro anal., Merck . . .	0,02582	99,80		12,2016	12,0528	100,40	99,19	+ 0,60	—0,61
pro anal., Merck . . .	0,02582	99,80		12,2512	12,1024	100,85	99,61	+ 1,05	—0,19
May & Baker . . . . (englische Herkunft)	0,02126	99,80		12,139	9,95	121,39	99,50	+21,59	—0,30
May & Baker . . . . (englische Herkunft)	0,02126	99,80		12,089	9,90	120,89	99,00	+21,09	—0,80
Qualität nach dem Ung. Arzneibuch V. .	0,02455	99,80		13,53	11,53	117,10	99,82	+17,30	+0,02
Qualität nach dem Ung. Arzneibuch V. .	0,02455	99,80		13,49	11,49	116,80	99,48	+17,00	—0,32
$Ca(H_2PO_2)_2$-Bestimmung nach der Methode von Végh-Kovács mit NaOBr									
100 g n NaOH-Lösung +8 g Br	0,02479	99,80	Grav. Bestimmung	12,2615		105,10		+ 5,30	
(Qualität nach dem Ung. Arzneibuch V)	0,02126	99,80		10,5082		105,08		+ 5,28	

sind offenbar darauf zurückzuführen, daß die Verff. bei der Hypophosphitbestimmung einen 3,5fachen Permanganatüberschuß anwandten, während der Überschuß nach der obigen Vorschrift nur 20% betragen soll. Wir versuchten auch, das 5 min lange Kochen in neutraler Lösung durch die von KOLTHOFF vorgeschlagene 24stündige Oxydation bei Raumtemperatur in saurer Lösung zu ersetzen. Hier ergaben sich aber zu hohe Resultate (101,85 bzw. 101,35% statt 99,80%), ein Beweis, daß die Autoreduktion des Permanganats unter diesen Arbeitsbedingungen in größerem Maße eintritt als beim 5 min langen Kochen in neutraler Lösung.

Bei dem Verfahren von KŐSZEGI[1] sind mehrere Zwischenoperationen auszuführen, so das Auffüllen der oxydierten Lösung auf ein bestimmtes Volumen, das Filtrieren usw., wodurch eine Bestimmung 30—35 min dauert. Die Zwischenoperationen können nun, wie wir inzwischen gefunden haben, eingespart werden. Dadurch ergibt sich eine wesentliche Vereinfachung und Beschleunigung der Arbeitsweise; das abgeänderte Verfahren soll im folgenden beschrieben werden. Die Oxydation erfolgt dabei ebenfalls in neutraler Lösung bei Kochtemperatur, der Permanganatüberschuß wird aber ohne zu filtrieren, d. h. in der Gesamtflüssigkeit nach Ansäuren mit Salzsäure jodometrisch bestimmt. Beim Ansäuern geht das Mangandioxydhydrat in Lösung und wird neben dem Permanganat mitbestimmt. Hierdurch wird die Berechnung dieselbe wie beim Oxydationsvorgang in saurer Lösung.

Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: Zur Bestimmung werden etwa 0,2200 g Hypophosphit genau abgewogen und im Maßkölbchen zu 100 ml gelöst. (Die abgewogene freie Säure ist vor dem Auffüllen zu neutralisieren.) 20 ml dieser Lösung werden in einem Titrierkolben aus einer Bürette mit genau 40 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung versetzt und die Flüssigkeit am Asbestdrahtnetz genau 5 min im gelinden Kochen erhalten. *Die Anwendung von Siedesteinchen ist unzuläßig*, weil hierdurch in nennenswertem Betrage Permanganat adsorbiert wird. Um ein gleichmäßiges Sieden zu gewährleisten, verwendet man einige Glasscherben. Während des Kochens vollzieht sich der Oxydationsprozeß, wobei Mangandioxydhydrat ausfällt. Man kühlt die oxydierte Flüssigkeit mitsamt dem Niederschlag unter der Wasserleitung ab, fügt 1 g Kaliumjodid und 20 ml verd. Salzsäure hinzu und titriert das freie Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator.

Berechnung. Prozentgehalt der Substanz $= 5 \cdot (40 - a) \cdot F \cdot 100/g$ Einwaage, worin 40 = ml der vorgelegten 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, a. = ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, die zur Rücktitration verbraucht werden, und F = Reduktionsäquivalent der Substanz sind.

1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht: 0,001651 g H_3PO_2; 0,002126 g $Ca(H_2PO_2)_2$; 0,002603 g KH_2PO_2 und 0,002201 g NaH_2PO_2.

Nach den Angaben der Tab. 2 (S. 246) liefert das abgeänderte Verfahren einwandfreie Ergebnisse, ist außerordentlich einfach ausführbar und verkürzt die Arbeitsdauer weitgehend, so daß eine Bestimmung in 20—22 min ausführbar ist.

Tabelle 2

$Ca(H_2PO_2)_2$ Einwaage g	$Ca(H_2PO_2)_2$-Gehalt der Substanz %		Verbraucht 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	$Ca(H_2PO_2)_2$ gefunden g	$Ca(H_2PO_2)_2$ gefunden %	Differenz zwischen den gewogenen und gefundenen Werten	
						g	%
0,04244	99,80	Nach der gravimetrischen Bestimmung berechnet	19,925	0,04236	99,625	−0,00008	−0,175
0,04244	99,80		19,955	0,04242	99,775	−0,00002	−0,025
0,031825	74,85		14,950	0,031785	74,750	−0,00004	−0,100
0,031825	74,85		14,940	0,031765	74,700	−0,00006	−0,150
0,021215	49,90		9,980	0,021215	49,900	± 0,0000	± 0,000
0,021215	49,90		9,960	0,021174	49,800	−0,000041	−0,100
0,010605	24,95		5,000	0,010630	25,000	+0,000025	+0,05
0,010605	24,95		4,980	0,010587	24,900	−0,000018	−0,05
KH_2PO_2							
0,0520	95,725	Nach d. gravimetr. Bestimmung	19,200	0,049920	96,000		+0,27
0,0520	95,725		19,150	0,049790	95,750		+0,03

Die Autoreduktion des Permanganats kommt überhaupt nicht in Frage, ebensowenig die Adsorption des Permanganats durch das Mangandioxydhydrat, da dessen Abfiltrieren in Wegfall kommt. Vorbedingung dafür, daß genaue Ergebnisse erhalten werden, ist die vorherige Reinigung der Gefäße mit Chromschwefelsäure.

In der Tabelle 2 befinden sich auch die Ergebnisse der Untersuchung eines Kaliumhypophosphitpräparates, das zufälligerweise identisch ist mit der in der Tabelle der ersten Abhandlung von Kőszegi[1] verzeichneten Substanz. Es ist zu ersehen, daß die Resultate innerhalb der analytischen Fehlergrenzen auch jetzt mit den gravimetrischen gut übereinstimmen.

Zusammenfassung

Verfasser haben die von Kőszegi[1] veröffentlichte Hypophosphitbestimmungsmethode vereinfacht und die Arbeitsdauer auf 20 bis 22 min abgekürzt.

Bei diesem abgeänderten Verfahren wird das Hypophosphit in neutraler Lösung mit überschüssiger 0,1 n Permanganatlösung unter 5 min währendem Kochen oxydiert. Hierauf kühlt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab, versetzt mit so viel Salzsäure, daß die Braunsteinabscheidung vollkommen gelöst wird und titriert den Permanganatüberschuß

jodometrisch zurück. Beim Titrieren wird auch das vorher gelöste Mangandioxydhydrat miterfaßt, so daß die Berechnung dieselbe ist wie beim Oxydationsprozeß in saurer Lösung.

Literatur

[1] Kőszegi, D.: diese Z. **68**, 216 (1926). — [2] Végh, A., u. L. Kovàcs: Ber. ung. pharmaz. Ges. **21**, 200 (1947).

Prof. Dr. D. Kőszegi, Szeged, Beloiannisz tér 9 (Ungarn)

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Budapest (Ungarn)

Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Jodid in Anwesenheit von Chlorid und Bromid

Von

Josef Bitskei

(Eingegangen am 14. Januar 1956)

Vor kurzer Zeit habe ich ein Verfahren beschrieben[1], das eine schnelle Bestimmung von reduzierenden Stoffen in alkalischer Lösung ermöglicht. Nach diesem Verfahren wird der in Lösung befindliche reduzierende Stoff durch eine zugemessene, überschüssige Menge von 0,1 n NaOCl-Lösung oxydiert, dann fügt man der stark alkalisch gemachten Lösung eine dem verwendeten NaOCl äquivalente Menge von 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zu und titriert mit 0,1 n NaOCl-Lösung zurück. Die Anzahl Milliliter der (zuletzt) verbrauchten 0,1 n NaOCl-Lösung stimmt mit der zur Oxydation der Probe benötigten Menge überein.

Diese „kombinierte Titration" hat bei der Jodidbestimmung den besonderen Vorteil, daß man die in alkalischer Lösung durchgeführte Bestimmung sehr einfach kontrollieren kann, indem man ansäuert und das nach der Gleichung:

$$3\ ClO^- + J^- = 3\ Cl^- + JO_3^-$$

entstandene Jodat mit Thiosulfatlösung mißt.

Versuchsbedingungen

Die Einwirkung von Hypochlorit auf Jodid-Ionen erfolgt nach den Feststellungen von Bray[2] in mehreren Teilreaktionen von verschiedener Geschwindigkeit. Der durch die obige Bruttogleichung ausgedrückte Gesamtvorgang verläuft dementsprechend etwas langsamer, als es bei der Bestimmung erwünscht wäre. Der Reaktionsablauf kann aber hauptsächlich durch drei Faktoren günstig beeinflußt werden. Diese sind:

1. Die schon von Schwicker[3] festgestellte katalysierende Wirkung von Br-Ionen.

2. Schwach alkalisches Medium. In Anwesenheit von Br^--Ionen ist es nach unseren Versuchen zweckmäßig, den p_H-Wert der Lösung im Bereich p_H 10—11, am besten in der Nähe von 11 zu halten. Eine Herabsetzung des p_H-Wertes unter 10 ist in Anwesenheit der Bromid-Ionen untunlich.

3. Erhöhung der Temperatur. Wie wir fanden, ist es günstig, das Reaktionsgemisch etwa auf 50—60° C zu erwärmen. Bei dieser Temperatur ist die Titerbeständigkeit der NaOCl-Lösung noch nicht gefährdet.

Auf Grund dieser Feststellungen wurde folgende Arbeitsvorschrift entwickelt.

Erforderliche Reagentien. 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, enthält 1/80 Mol = 3,1025 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ und 0,2 g Na_2CO_3 im Liter.

Ungefähr 0,1 n NaOCl-Lösung, welche in bezug auf NaOH beiläufig 1 normal sein soll. Diese Lösung wird zweckmäßig durch Einleiten eines Cl_2-Gasstromes in n Natronlauge und darauffolgende entsprechende Verdünnung bereitet. Um den notwendigen Verdünnungsgrad berechnen zu können, bestimmt man den NaOCl-Gehalt jodometrisch und den NaOH-Gehalt alkalimetrisch. Vor der letzten Bestimmung ist das Hypochlorit durch H_2O_2 zu reduzieren und der H_2O_2-Rest durch Erwärmen zu zerstören.

Indicator: 1%ige alkoholische Brasilinlösung, die durch Auflösen von 1 g Brasilin (Geigy) in 100 ml Äthylalkohol hergestellt wird.

Katalysator: 5%ige KJ-Lösung. Ferner werden benötigt 30%ige Natronlauge, KBr und H_3BO_3 oder $KHCO_3$.

Feststellung des gegenseitigen Wirkungswertes von Thiosulfat- und Hypochloritlösung. Man verbindet diese Titration zweckmäßig mit der 3—4wöchentlich sowieso notwendigen Einstellung der NaOCl-Lösung. 25 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung werden im Titrierkolben mit etwa 5 ml 30%iger Natronlauge, 20 ml dest. Wasser, 1 Tr. Katalysator- und 1 Tr. Indicatorlösung versetzt und in langsamem Tempo mit 0,1 n NaOCl-Lösung titriert, bis sich die Farbe von rosa nach gelblichgrün ändert. Vor dem Endpunkt verblaßt die Farbe; das Titrieren soll dann tropfenweise in Pausen von 3—4 sec beendigt werden. Die verbrauchte Menge von 0,1 n NaOCl-Lösung wird bei den Bestimmungen als „überschüssige Menge" verwendet.

Bestimmung. Die verdünnte, etwa 10—40 mg Jodid-Jod enthaltende Lösung wird in einem Titrierkolben von 300 ml Inhalt mit etwa 0,2 g KBr, 1,9 g H_3BO_3 oder 2,3 g $KHCO_3$ und 5—10 ml dest. Wasser versetzt und über freier Flamme auf 50—60° C erwärmt, (ohne ein Thermometer zu benützen). Der erwärmten Flüssigkeit läßt man aus einer Bürette eine überschüssige Menge von 0,1 n NaOCl-Lösung unter ständigem Umrühren zufließen, wobei die zuerst farblose Lösung vorübergehend dunkelbraun, dann wieder farblos und endlich blaß gelb wird. Die ein wenig abgekühlte Flüssigkeit soll sofort wieder aufgewärmt werden, was über freier Flamme etwa 4—5 sec in Anspruch nimmt. Der Kolben wird nun auf die Tischplatte gesetzt. Nach einer Wartezeit von 1—1,5 min (nicht mehr!) versetzt man mit etwa 10 ml 30%iger Natronlauge und mit der der verwendeten NaOCl-Lösung äquivalenten Menge 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Die inzwischen fast vollkommen abgekühlte Flüssigkeit wird anschließend mit 0,1 n NaOCl-Lösung unter Anwendung von je 1 Tr. Indicator- und Katalysatorlösung auf die oben beschriebene Weise titriert. Diese Bestimmung ist bei Vermeidung des Übertitrierens binnen 4 bis 5 min ausführbar.

Auf Grund der Bruttogleichung S. 267, entsprechen 1000 ml 0,1 n NaOCl-Lösung (die $^1/_{20}$ Mol NaOCl enthalten) $^1/_{60}$ g-Atom J^-, also 2,115 g J^- oder 2,77 g KJ.

Bestimmung in alkalischer Lösung unter Anwendung von H_3BO_3

Die Titrationsergebnisse in Tab. 1 beziehen sich auf die Analyse einer KJ-Lösung, welche 0,6902 g KJ in 250 ml enthält. Die Bestimmungen wurden nach Zugabe von etwa 0,2 g KBr und 1,9 g H_3BO_3 auf die beschriebene Weise ausgeführt.

Tabelle 1

Vers.-Nr.	Titrationen in alkalischer Lösung				Kontrollbestimmungen in saurer Lösung		
	Angewandt mg KJ	Verbraucht ml 0,1 n NaOCl-Lösung	Gefunden mg KJ	Abweichung mg	Verbraucht ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung	Gefunden mg KJ	Abweichung mg
1	13,80	4,99	13,81	+0,01			
2	13,80	5,04	13,96	+0,16			
3	27,60	9,98	27,64	+0,04			
4	27,60	9,98	27,64	+0,04	9,95	27,56	—0,04
5	41,40	14,91	41,30	—0,10	15,00	41,55	+0,15
6	41,40	14,96	41,44	+0,04			
7	55,20	19,90	55,12	—0,08	19,95	55,26	+0,06
8	55,20	19,95	55,26	+0,06	19,95	55,26	+0,06

Kontrollbestimmung in saurer Lösung

Bei den Titrationen in der alkalischen Lösung werden Hypochlorit und Hypobromit in Chlorid bzw. Bromid, Thiosulfat in Sulfat und Jodid in Jodat übergeführt. Das Brasilin wird zum großen Teil zerstört, ein etwa unverändert gebliebener Rest geht in saurer Lösung in eine farblose Verbindung über. Durch die Jodatbestimmung in saurer Lösung kann die Richtigkeit der alkalischen Titration kontrolliert werden. Die Jodatbestimmung wird durch die kleine Menge Chlorat, die sich in der 0,1 n NaOCl-Lösung befindet, nicht gestört.

Zur Bestimmung notwendige Reagentien sind: 20%ige Schwefelsäure, Kaliumjodid und 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, welche 24,82 g chemisch reines $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ (0,1 Mol) im Liter enthält.

Bestimmung. Man versetzt die in alkalischer Lösung bis zum Endpunkt titrierte Lösung mit 1—2 g KJ und tropfenweise mit so viel 20%iger Schwefelsäure, daß Jodabscheidung bemerkbar wird. Die abgekühlte Flüssigkeit wird nach Zugabe von weiteren 1—2 ml Säure sofort mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ohne Anwendung von Stärke titriert.

Ergebnisse der Kontrollbestimmungen sind in den letzten drei Spalten der Tab. 1 eingetragen.

Da die 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung 6 Atomen des ursprünglich vorhandenen Jods äquivalent ist, entspricht 1 ml Maßlösung auch diesmal 2,115 mg J, bzw. 2,77 g KJ.

Bestimmung in alkalischer Lösung unter Anwendung von $KHCO_3$

Die Anwendung von $KHCO_3$ bei dem beschriebenen Verfahren ist nicht empfehlenswert, wenn der Jodidgehalt nachher auch in saurer

Lösung bestimmt, bzw. kontrolliert werden soll. Kaliumhydrogencarbonat scheint aber dann zweckmäßig zu sein, wenn die Lösung neben Jodid auch noch eine größere Menge von Chlorid und Bromid enthält. Die Ergebnisse solcher Versuche sind in Tab. 2 zusammengestellt, die sich auf die Analyse einer auf je 250 ml 0,6915 g KJ enthaltenden Lösung bezieht. Der Arbeitsgang ist im übrigen der gleiche wie bei den bisherigen Versuchen.

Tabelle 2

Vers.-Nr.	Abgemessene KJ-Lösung	Zugegebene		Verbrauchte 0,1 n NaOCl-Lösung	Menge von KJ		Abweichung
		KBr	KCl		angewandt	gefunden	
	ml	g	g	ml	mg	mg	mg
13.	5	0,2	—	5,04	13,83	13,96	+0,13
14.	5	0,2	—	5,09	13,83	14,10	+0,27
15.	10	0,2	—	9,98	27,66	27,64	—0,02
16.	10	2,0	—	9,98	27,66	27,64	—0,02
17.	15	0,2	—	14,96	41,49	41,44	—0,05
18.	15	2,0	—	15,01	41,49	41,58	+0,09
19.	10	2,0	2,0	9,98	27,66	27,64	—0,02
20.	15	2,0	2,0	14,96	41,49	41,44	—0,05
21.	20	0,2	—	19,95	55,32	55,26	—0,06
22.	20	0,2	—	20,00	55,32	55,40	+0,08

Zusammenfassung

Auf Grund der Gleichung:

$$3\,ClO^- + J^- = 3\,Cl^- + JO_3^-$$

wurde eine schnelle Methode zur Bestimmung von Jodid ausgearbeitet, die wie folgt ausgeführt wird: Die 10—40 mg Jodid-Jod enthaltende Lösung wird mit etwa 0,2 g KBr, ferner mit 1,9 g H_3BO_3 oder 2,3 g $KHCO_3$ versetzt, mit wenig dest. Wasser verdünnt und auf eine Temperatur von annähernd 50—60° C erwärmt. Man gibt jetzt eine überschüssige, 25 ml Thiosulfatlösung äquivalente Menge von 0,1 n NaOCl-Lösung zu und bringt die etwas abgekühlte Lösung über freier Flamme in 4—5 sec wieder auf 50—60° C. Nach 1—1,5minutigem Stehen setzt man 10 ml 30%ige Natronlauge und 25 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (die der verwendeten NaOCl-Lösung äquivalent sind) zu und titriert mit 0,1 n NaOCl-Lösung unter Anwendung von je 1 Tr. 1%iger alkoholischer Brasilinlösung als Indicator und 1 Tr. 5%iger KJ-Lösung als Katalysator, bis die Farbe der Lösung von rosa nach gelblichgrün umschlägt. Die Methode ist auch in Anwesenheit von Chlorid und Bromid anwendbar, wobei besser $KHCO_3$ statt Borsäure zugesetzt wird. Wird bei der Bestimmung H_3BO_3 verwendet, so kann die zum Endpunkt titrierte Lösung — nach Zugabe von 1—2 g KJ und nach Ansäuern mit wenig

20%iger Schwefelsäure — in saurem Medium mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung weiter titriert werden. Auf diese Art kann der Jodidgehalt in einer einzigen Probe bestimmt und auch kontrolliert werden.

Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Professor Dr. Johann Proszt, dem Leiter des Institutes, meinen aufrichtigsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, womit er meine Versuche ermöglicht hat.

Literatur

[1] Bitskei, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 406 (1955). — [2] Bray, W. C.: Z. physik. Chem. **54**, 462 (1906). — [3] Schwicker, A.: diese Z. **110**, 175 (1937).

Josef Bitskei, Budapest I, Mátray u. 6 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Literatur. R. Belcher und C. L. Wilson: *New Methods in Analytical Chemistry*. XII, 287 Seiten. Verlag Chapman and Hall, London 1955. Preis 30/-sh.

Der Versuch, neue Methoden der analytischen Chemie kurz zusammenzufassen, ist bei der Fülle der neuen Literatur nicht einfach. Die Verff. beschränken sich in dem vorliegenden Werk auf Methoden der anorganischen Analyse, die die klassische Technik der Gewichts- und Maßanalyse auf chemischem Wege benutzen. Vorwiegend sind es Verfahren, die etwa in den letzten 20 Jahren vorgeschlagen wurden und die in die üblichen Lehr- und Handbücher der analytischen Chemie noch keinen Eingang gefunden haben. Doch werden auch Arbeitsvorschriften für einige altbekannte Verfahren gebracht, wenn eine Neubearbeitung darüber vorliegt. Dies gilt z. B. für die Calciumbestimmung mit Permanganat, die jodometrische Kupferbestimmung u. ä. Die besprochenen Verfahren sind soweit als möglich unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammengefaßt: Trennungen durch Fällung, darunter besonders Fällungen aus homogener Lösung, Trennungen durch Extraktion, anorganische Fällungsmittel, organische Reagentien, Indicatoren, Maßlösungen. Die in das Einteilungsprinzip nicht hineinpassenden Verfahren sind in einem umfangreichen Kapitel „vermischte Methoden" behandelt. Man findet hier in bunter Folge gewichts- oder maßanalytische Bestimmungsmethoden für Ca, ClO_3^-, Cu, F, Ge, Fe, Li, Mo, NO_3^-, P, K, Si, Na, Th, Zn. Viele der beschriebenen Verfahren sind von den Verfassern selbst vorgeschlagen oder überprüft worden, andere sind aufgenommen worden, weil sie von als zuverlässig angesehenen Forschern herrühren. Wenn man auch in einem oder anderem Falle mit der von den Verff. getroffenen Auswahl nicht ganz übereinstimmen wird, so bürgt doch die große Erfahrung der Autoren dafür, daß nur wirklich Brauchbares Berücksichtigung gefunden hat. Deshalb kann das Werk allen analytischen Chemikern bestens empfohlen werden.

Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, Achte Auflage. *System-Nummer 60. Kupfer, Teil A, Lieferungen 1 und 2.* XXXII, 1465 Seiten mit 425 Figuren. Preis kart. 808 ,—DM. — *System-Nummer 44. Thorium und Isotope.* XV, 406 Seiten mit 35 Figuren. Preis kart. 227,— DM, geb. 232,— DM. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße 1955.

Die beiden Lieferungen Kupfer, Teil A, behandeln die Chemie und Physik des elementaren Kupfers. Der großen Bedeutung des Metalles entsprechend umfassen die Abschnitte über das Vorkommen und über die technischen Verfahren zur Gewinnung von reinem und reinstem Kupfer nahezu 700 Seiten. Der Hauptteil des Werkes ist naturgemäß den physikalischen Eigenschaften, dem elektrochemischen und chemischen Verhalten des elementaren Kupfers gewidmet. Der analytische Chemiker wird die ausführliche Behandlung der Nachweis-, Bestimmungs- und Trennungsmethoden begrüßen, die mit den speziellen Bestimmungsverfahren zusammen 94 Seiten in Anspruch nehmen. Eine sorgfältige Darstellung der kristallographischen Eigenschaften des Kupfers bildet den Abschluß der beiden Lieferungen, mit denen der Teil A vollständig vorliegt. — In dem stattlichen Thoriumband wird die gesamte Chemie und Physik des Thoriums und seiner Isotopen mit der für Gmelins Handbuch charakteristischen Sorgfalt behandelt. — Sehr zu begrüßen ist, daß die im allgemeinen bis Ende 1949 vollständig berücksichtigte Literatur in wichtigen Fällen bis in die letzte Zeit (1954) fortgeführt ist. Von der Behandlung der analytischen Chemie des Thoriums hat man abgesehen, da hierüber verschiedene zusammenfassende Darstellungen aus den letzten Jahren vorliegen.

W. Klemm: *Anorganische Chemie.* Achte Auflage. 184 Seiten mit 18 Abbildungen (Sammlung Göschen, Band 37). Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954. Preis 2,40 DM.

Von der kleinen Einführung in die anorganische Chemie von Klemm ist nun schon die achte Auflage notwendig geworden, ein Beweis, daß die Nachfrage nach dem ausgezeichneten Werkchen unvermindert anhält[1]. A. Kurtenacker

W. Wittenberger: *Rechnen in der Chemie.* 1. Teil. 3. durchgesehene und ergänzte Auflage, IX, 330 Seiten mit 78 Abb. Springer-Verlag Wien 1955. Preis steif geheftet 15,— DM.

Das nach praktischen Gesichtspunkten aufgebaute Rechenbuch dient in erster Linie dem Laboranten und Chemotechniker. Nach einer Besprechung der einfachsten Grundregeln des Zahlenrechnens folgen Beispiele der Trigonometrie und Geometrie; dann werden Aufgaben aus den Gebieten der Stöchiometrie, der Physik und der physikalischen Chemie zusammengestellt.

Am Ende des Buches findet der Leser die Lösungen zu den in den einzelnen Abschnitten gestellten Aufgaben sowie wichtige Tabellen. O. Fuchs

Fällungschromatographie. *Die Untersuchung der Trennung anorganischer Kationen* wurde von G. Cetini und F. Ricca[2] fortgesetzt[3] und zwar kamen jetzt *Säulen mit imprägniertem Silicagel* zur Anwendung. Auf einer Säule mit 50 g Silicagel, die in 100 ml einer Lösung von 12% Natriumsilicat von 38° Bé. imprägniert wurden (1 g dieses so behandelten Gels in 100 ml dest. Wasser zeigte p_H 10,9), ergab sich die Reihenfolge Hg^{2+}-(Fe^{3+}-Hg_2^{2+})-Al^{3+}-(Cu^{2+} + Pb^{2+})-Ag^{+}-Zn^{2+}-Cd^{2+}-Co^{2+}-Ni^{2+}. Eine Silicagelsäule, durch Behandlung von 50 g Kieselsäure in 100 ml einer 20%igen Natriumaluminatlösung gewonnen (die Suspension von 1 g dieses Silicagels hatte einen p_H-Wert von 9,95), ergab die chromatographische Reihenfolge: Hg^{2+}-Fe^{3+}-Hg_2^{2+}-Ag^{+}-Pb^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}-Cd^{2+}-(Co^{2+} + Ni^{2+}). Natriumarsenit-Silicagel (50 g Gel mit 100 ml 3,5%iger Arsenitlösung, 1 g davon in 100 ml Wasser p_H 9,8 zeigend), führte zur Reihenfolge Hg^{2+}-(Fe^{3+} + Hg_2^{2+})-Al^{3+}-Ag^{+}-Pb^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}-Cd^{2+}-Co^{2+}-Ni^{2+}. Eine Säule von Silicagel, von dem 50 g in 100 ml einer 4%igen

[1] Vgl. diese Z. **125**, 435 (1943).

[2] Gazz. chim. ital. **85**, 419—433 (1955). Univ. Turin (Italien).

[3] Letzte Mitt.: Cetini, G. u. F. Ricca: Gazz. chim. ital. **84**, 674 (1954); vgl. diese Z. **147**, 41 (1955).

Natriumtetraboratlösung zur Imprägnierung suspendiert werden (1 g in 100 ml Wasser p_H 9,0), weist folgende Verteilung auf: Hg^{2+}-(Fe^{3+} + Hg_2^{2+})-Al^{3+}-Ag^{+}-Pb^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}-Cd^{2+}-(Co^{2+} + Ni^{2+}). Im Rahmen der theoretischen Untersuchung, deren Diskussion dem Original entnommen werden muß, wurden verschiedene Versuche ausgeführt, die Grundlagen für einen quantitativen Ausbau der Methode bieten können. Verwendet wurden hierzu Kupfer- und Kobaltnitrat. Gefunden wurde lineare Abhängigkeit der Länge der Zone auf der Säule von der Konzentration des Fällungsmittels (50 g Silicagel, behandelt mit 100 ml 0,5—3%igen Natriumaluminatlösungen), von der Konzentration der Kationen in Milliäquivalenten je Milliliter der betreffenden Salzlösung sowie von der Menge der angewandten Lösung in Milliliter bei konstanter Konzentration. Bei veränderlicher Konzentration ist die Zonenlänge (in Zentimeter) von der Konzentration der aufgebrachten Lösung (in Milliäquivalenten/Milliliter) nicht linear abhängig.

G. Cetini und F. Ricca[1] untersuchen modellmäßig die *quantitativen Beziehungen in der Fällungssäulenchromatographie zur Trennung anorganischer Kationen.* Die Verff. gründen das Modell auf die Annahme der völligen Unlöslichkeit des Niederschlags in Wasser, seiner Unverdrängbarkeit und der Augenblicklichkeit seiner Entstehung sowie auf seiner völligen Löslichkeit beim Eluieren mit Säure und der Augenblicklichkeit des Lösungsvorgangs. Ausgehend von der bereits früher[2] festgestellten linearen Beziehung zwischen der in der Säule zurückgehaltenen Menge Kationen und dem von dem durch völliges Eluieren mit Wasser beanspruchten Volumen der Zone wurde die Gleichung: $V_{\text{Zone}} = V_0 + \frac{1}{q} V_L \cdot C_L$ gefunden. Darin bedeuten V_{Zone} das bei völliger Elution erhaltene Zonenvolumen in Milliliter, V_L das Volumen des Lösungsmittels in Milliliter, das durch die Säule geschickt wird und C_L die Konzentration der angewendeten Lösung in Milliäquivalenten je Milliliter. V_0 stellt einen konstanten Wert dar, der mit einer unvermeidlichen Störung verknüpft ist, die am oberen Ende der Säule auftritt. q ist als „Fällungskapazität" zu verstehen. Der Richtungskoeffizient hat die gleichen Dimensionen wie C. Es ist q auch die Anzahl Milliäquivalente, die als Niederschlag je Milliliter Säule zurückgehalten werden. Die weiteren Ableitungen von Beziehungen sowie die experimentelle Prüfung der Abhängigkeit der Zonenlänge von der Elution, von der Konzentration der Lösung, bzw. vom angewendeten Lösungsvolumen, des Einflusses der Elution mit Wasser auf die chromatographische Zone bzw. der Säureelution auf die nach völliger Elution mit Wasser erhaltenen Zone werden zweckmäßig im Original nachgesehen. H. Freytag

Ionenaustausch. *Über die Anwendung der Ionenaustauscher in der analytischen Chemie* bringt O. Samuelson[3] einen zusammenfassenden Überblick von Arbeiten, über die an anderer Stelle bereits ausführlich berichtet wurde. 3 Möglichkeiten werden unterschieden: 1. Die Trennung austauschfähiger Ionen von nicht austauschfähigen; 2. die Trennung verschieden schnell austauschbarer Ionen (Austauschchromatographie) und 3. die Trennung durch Nichtelektrolyte auf Grund nichtionischer Adsorption. — *Beispiele:* Der Gesamtsalzgehalt einer Lösung kann durch Titration mit Lauge ermittelt werden, nachdem die Kationen gegen H^+ ausgetauscht sind. Auch die Titration von SO_4^{2-} in $ZnSO_4$, von NO_3^- in Explosivstoffen und die Bestimmung der Gesamtbasizität des Blutserums waren so möglich. Anionen können ebenfalls ausgetauscht werden. Fe, Al, Mg, Ca können von PO_4

[1] Gazz. chim. ital. **85**, 434—446 (1955).

[2] Cetini, G., und F. Ricca: Gazz. chim. ital. 85, 419 (1955); vgl. das vorstehende Referat.

[3] Chim. analytique **37**, 191—198 (1955). Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg.

getrennt werden. Die im Austauscher zurückbleibenden Metalle werden mit Salzsäure gelöst und dann bestimmt, während PO_4 sofort im Filtrat ermittelt wird. Zur Bestimmung der Alkalimetalle neben V, Fe, Cu, Ni, Co gibt man die Lösung durch einen Anionenaustauscher in der Citratform, wodurch diese Metalle als Citratkomplexe zurückgehalten werden. In einem zweiten Austauscher werden die Alkalisalze in die mit Säuren titrierbaren Hydroxyde übergeführt. Auch Ca und Mg lassen sich auf diese Weise von den Schwermetallen trennen. Um Ca und Mg von den Alkalien abzutrennen, schickt man die Lösung in 60%igem Alkohol über einen Austauscher, der mit Komplexon gesättigt ist. Ebenso lassen sich andere Metalle, die mit Komplexon Komplexe bilden, wie Al, V, Cu, Zn, Ni, Co, Mn, weniger gut Fe, so entfernen. Die Scheidung von Säuren hohen und niedrigen Molekulargewichts kann angewandt werden bei der Reinigung der Ligninsulfosäuren, der Pectinsäuren, der Viscoselösung und zur Trennung der Polyphosphate von den einfachen Phosphaten. — Aldehyde und Ketone und ebenso Zucker werden in Form ihrer Bisulfitverbindungen aufgenommen. G. Denk

Die Ionenaustauscher und ihre Anwendungen in der analytischen und präparativen Chemie bespricht G. Brunisholz[1] in einem Übersichtsartikel an Hand von 66 Literaturhinweisen. Nach kurzen Bemerkungen über die Vorbehandlung der Austauscherharze werden einige übliche Säulenformen abgebildet, dann folgt die Besprechung der Eigenschaften und Wirkungsweise der verschiedenen Typen von Austauschern (stark, schwach saure, stark, schwach basische und gemischte Austauscher). Unter den Anwendungen werden die Bestimmungen von Salzen durch acidimetrische Titration, die Beseitigung störender Ionen, die Isolierung (Anreicherung) von Spuren sowie die ausgedehnten Anwendungen zur Reinigung und zur Trennung von Stoffen in der organischen, biologischen und pharmazeutischen Chemie besprochen. Besondere Kapitel betreffen die chromatographischen Trennungen mit Hilfe von Ionenaustauschern und die Anwendungen zur Katalyse von Reaktionen. A. Kurtenacker

Einfache und schnelle Methoden zur Bestimmung des Austauschvermögens von Ionenaustauschern geben S. Fisher und R. Kunin[2] in Abänderung und Erweiterung bereits früher[3] beschriebener Verfahren an. Die verwendete Apparatur besteht nur aus einem 1 Liter-Meßkolben mit aufgesetztem Trichter (mit Filterpapier) und einem darüber angebrachten Tropftrichter. — *Arbeitsweise.* 1. Kationen-Austauschvermögen (schwach und stark dissoziierter Gruppen zusammen). Etwa 5 g des Austauschers gibt man in den Trichter, führt mit Hilfe von 1 Liter m Salpetersäure in die H-Form über, wäscht überschüssige Säure aus und läßt abtropfen. Etwa 1 g des so behandelten Austauschers wägt man in einen Erlenmeyer-Kolben ein, fügt genau 200 ml 0,1 n Natronlauge (mit 5% NaCl) hinzu, läßt über Nacht verschlossen stehen und titriert 50 ml-Anteile der überstehenden Flüssigkeit mit 0,1 n Säure gegen Phenolphthalein zurück. Den Rest der Probe benutzt man zur Bestimmung der Trockensubstanz durch Trocknen über Nacht bei 110° C. Das Kationenaustauschvermögen in Milliäquivalenten austauschbarem Ion je Gramm trockenen Austauschers ergibt sich dann zu $[200 \cdot n_{NaOH} - 4\,(V_{Säure} \cdot n_{Säure})]/G \cdot T$, wobei n = Normalität, V = Volumen, G = Gewicht der Probe und T = Prozent Trockensubstanz/100 bedeuten. Bei Routinebestimmungen sind die Werte auf 1% reproduzierbar. — 1a) Austauschvermögen stark dissoziierter kationenaustauschen-

[1] Chimia **9**, 97—103 (1955). Univ. Lausanne (Schweiz).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1191—1194 (1955). Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Kunin, R., and R. J. Myers: Ion Exchange Resins, Wiley, New York, 1949.

der Gruppen. 5 g des in die H-Form übergeführten Austauschers bringt man in den Trichter, laugt mit genau 1 Liter 4%iger Na_2SO_4-Lösung aus und titriert 100 ml-Anteile mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein. In einer besonderen Probe bestimmt man die Trockensubstanz. Die Berechnung erfolgt nach $V_{NaOH} \cdot n_{NaOH} \cdot 10/G \cdot T$. Die Werte sind auf 1% reproduzierbar (auf 5‰ bei Ausführung durch dieselbe Person). — 2. Anionen-Austauschvermögen. Etwa 10 g des Austauschers gibt man in den Trichter, führt mit 1 Liter m Salzsäure in die Chloridform über und spült mit Alkohol nach bis zur Neutralität gegen Methylorange. 5 g davon bringt man dann in einen anderen Trichter und laugt nacheinander mit je genau 1 Liter 1%iger Ammoniaklösung und 4%iger Na_2SO_4-Lösung aus, wobei man die Eluate gesondert auffängt und jeweils in (neutralisierten) 100 ml-Anteilen durch Titration mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung (K_2CrO_4 als Indicator) den Chloridgehalt bestimmt. Von einer gesonderten Probe wird wieder der Trockensubstanzgehalt bestimmt. Die Berechnung erfolgt für beide Lösungen nach $V_{AgNO_3} \cdot n_{AgNO_3} \cdot 10/G \cdot T$; dabei erhält man aus der Ammoniaklösung das Austauschvermögen der schwach basischen, aus der Na_2SO_4-Lösung das der stark basischen Gruppen und aus der Summe beider das gesamte Anionenaustauschvermögen. Wünscht man nur letzteres, so kann man auch die Auslaugung allein mit Na_2SO_4-Lösung durchführen, wobei man jedoch gewöhnlich um 2—3% zu niedrige Werte erhält. Die Reproduzierbarkeit beträgt 1%. — Untersuchungsergebnisse an verschiedenen Austauscherarten und für verschiedene Ausgangsformen des Austauschers sind im Original aufgeführt.

K. Takiyama und E. Suito[1] behandeln die *qualitative Analyse der Kationen mit Hilfe von Anionenaustauschern.* Verwendet werden Säulen mit dem Anionenaustauscher Amberlite IRA-410 in der Chlorid-, Sulfid-, Hydroxyd- und Carbonatform, wobei die Regenerierung mit Salzsäure, gelbem Ammoniumsulfid, Natronlauge bzw. mit Ammoniumcarbonat erfolgt. — *Gang der Analyse.* Die Probelösung gibt man durch den Austauscher in Chloridform, filtriert die gefällten Chloride (AgCl, [$PbCl_2$, Hg_2Cl_2, BiOCl, SbOCl, Sn(OH)Cl]) ab und läßt das Filtrat durch die Säule mit dem Austauscher in Sulfidform laufen. Hierbei werden die Elemente der Kupfer- und Eisengruppe (außer Al und Cr) als Sulfide gefällt. Die Lösung mit dem Niederschlag versetzt man mit 0,3 n Salzsäure, worauf nur noch die Sulfide der Kupfergruppe ungelöst bleiben und abfiltriert werden können. Das Filtrat gibt man durch den Austauscher in OH-Form und filtriert die Hydroxyde der Eisengruppe ab. Mitgefälltes $Mg(OH)_2$ bringt man vor der Filtration durch Zusatz von NH_4Cl wieder in Lösung. Schließlich läßt man noch durch den Austauscher in Carbonatform laufen und filtriert die gefällten Erdalkalicarbonate ab. Das Filtrat mit der Alkaligruppe behandelt man mit einem Kationenaustauscher in H-Form. Die Niederschläge der einzelnen Gruppen untersucht man nach den üblichen Methoden. F. Schärtl

Eine neue Methode zur Ionenaustausch-Papierchromatographie beschreibt D. K. Hale[2]. Verf. stellt aus sehr fein verteilten Ionenaustauschersuspensionen und fein verteilter Cellulose ein Papier her, welches wegen seines Gehaltes an Ionenaustauscherharz eine größere Kapazität als die kürzlich von M. Lederer[3] beschriebenen imprägnierten Papiere besitzt. Zur *Herstellung des Papieres* verwendet Verf. einen stark sauren Austauscher in der Ammoniumform (Zeokarb 225; 300 mesh ≃ etwa DIN E 120), mischt 20 g dieses Pulvers in 500 ml Wasser mit 6 g fein ver-

[1] Jap. Analyst **4**, 8 –11 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Univ. Kyoto.
[2] Chem. and Ind. **1955**, 1147—1148. D.S.I.R., Teddington, Middlesex (England).
[3] Anal. chim. Acta **12**, 142 (1955); vgl. diese Z. **148**, 129 (1955).

teiltem Whatman-Papier Nr. 1 und mahlt alles 30 min lang, z. B. in einer Kugelmühle. Anschließend verdünnt er auf 4 Liter und stellt das Papier durch Absaugen im BÜCHNER-Trichter über einem Filtertuch her. Die gleiche Prozedur stellt Verf. auch mit Amberlite IRA-400, einem stark basischen Austauscher, an und erhält ein leicht bräunliches Papier. — Bei Verwendung der beschriebenen Papiere kann man in 1,2 n Salzsäure als Elutionsmittel mit dem Kationenaustauscherpapier Kupfer ($R_f = 0{,}3$) und Cadmium ($R_f = 0{,}85$) gut trennen. Zur Fixierung wird mit Ammoniakgas und zur Sichtbarmachung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Eine Trennung von Chlorid ($R_f = 0{,}75$), Bromid ($R_f = 0{,}50$) und Jodid ($R_f = 0{,}13$) gelingt mit dem Anionenaustauscherpapier in der Nitratform bei Verwendung von 2 n Natriumnitratlösung als Elutionsmittel. Man behandelt mit 0,5%iger Silbernitratlösung und macht durch Entwickeln mit einem photographischen Entwickler sichtbar. Auch Chlorokomplexe lassen sich mit dem Anionenaustauscherpapier trennen. In 8,1 n Salzsäure gelingt die Trennung von Kobalt ($R_f = 0{,}05$) und Nickel ($R_f = 0{,}95$). Auch zur Trennung organischer Stoffe wird sich das neue Papier verwenden lassen. K. BRODERSEN

Ersatz von Schwefelwasserstoff durch Thioacetamid in der qualitativen Analyse. W. F. BON[1] macht gegenüber H. BLOEMENDAL und TH. A. VEERKAMP[2], die Thioacetamid empfohlen hatten, auf die Nachteile des Reagenses aufmerksam. Der Hauptnachteil ist nach Untersuchungen im Laboratorium für Mikroanalyse der Techn. Hochschule in Delft, daß Wismut und Cadmium schlecht und unvollständig ausfallen. Als weitere Nachteile kommen der hohe Preis, der große Verbrauch und der Umstand in Betracht, daß das Reagens nur in trockenem Zustande haltbar ist. Nach Meinung des Verfassers wird man also trotz der bekannten Übelstände dem Schwefelwasserstoff als dem besser brauchbaren Reagens den Vorzug geben.

L. LEHRMAN und P. SCHNEIDER[3] führen folgende *Nachteile* an, die mit der *Verwendung von Thioacetamid als Gruppenreagens in der qualitativen Analyse* verbunden sein sollen: 1. Oxydationsmittel (HNO_3, As^V, Fe^{III}) zersetzen Thioacetamid und verursachen dadurch die unvollständige Fällung gewisser Metalle, z. B. von Cd, Pb und Sn. 2. Thioacetamid wird durch die Oxydationsmittel zu Sulfat oxydiert, was Ausfällung von Pb, Ba, Sr, gegebenenfalls Ca zur Folge hat. 3. Gewisse Metalle der III. Gruppe (Zn, Ni, Co, Fe) werden leicht mit der Cu-Sn-Gruppe mitgefällt. 4. Im Zentrifugat der Cu-Sn-Gruppe anwesendes überschüssiges Thioacetamid erschwert den Nachweis der 3wertigen Metalle (Fe, Al, Co) als Hydroxyde. — Die Verff. geben anschließend eine Arbeitsweise an, durch die die Übelstände vermieden werden sollen: Man neutralisiert 1 ml der höchstens 25 mg Metall-Ionen enthaltenden Lösung mit konz. Ammoniak, säuert mit verd. Salzsäure gerade wieder an, fügt 2 Tr. konz. Salzsäure zu und taucht diese Lösung (etwa 2 ml) in einer 20 ml-Proberöhre in ein siedendes Wasserbad. Die Röhre wird mit einem Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein in die Spitze ausgezogenes Rohr (Tropfröhrchen) so steckt, daß das enge Rohrende gerade an der Unterseite des Stopfens endet. Der enge Teil des Röhrchens ist mit einem Wattestopfen verstopft, darüber wird 1 ml Wasser in das Rohr gefüllt. Man beläßt die Proberöhre 5 min im Wasserbad, wobei der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff vom Wasser in dem Tropfrohr absorbiert wird. Beim Abkühlen wird das Wasser in das Proberohr gesaugt; man verdünnt nun die Probelösung mit 4 ml Wasser, verschließt, gibt wieder 1 ml Wasser in das Tropfrohr, erhitzt nochmal 5 min im Wasserbad

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 677—678 [Holländisch].
[2] Chem. Weekbl. **1953**, 147; vgl. diese Z. **140**, 60 (1953).
[3] J. chem. Educat. **32**, 474—475 (1955). City College, New York (USA).

und saugt dann das Wasser wieder ein. Die Lösung ist nun etwa 0,1 n sauer. Die gesamte Cu-Sn-Gruppe ist ausgefällt. Man zentrifugiert und zerstört im Zentrifugat den Überschuß an Thioacetamid ohne Sulfatbildung, indem man 1 ml konz. Salzsäure zufügt und auf 3 ml einengt. Weiter verfährt man wie üblich. Etwa 25% des in der Probe vorhandenen Zinks fallen mit der Kupfergruppe aus und entgehen so dem Nachweis. Dies wird als der einzige verbleibende Übelstand der Methode bezeichnet. A. KURTENACKER

Um Silber, Quecksilber (I) und Blei in der qualitativen Analyse voneinander zu trennen, schütteln A. K. MUKHERJI, A. K. SINHA und A. K. DEY[1] den Chloridniederschlag dieser 3 Ionen mit kalter konz. Natriumcitratlösung, wobei nur Blei in Lösung geht, welches dann als Chromat nachgewiesen werden kann. Die beiden anderen Ionen werden wie üblich mit Ammoniak getrennt. Die Methode eignet sich auch, wenn die Metalle nur in geringer Konzentration vorliegen. — Ein unlöslicher Rückstand von Bleisulfat kann in heißer Natriumcitratlösung gelöst und das Blei dann ebenfalls als Chromat ausgefällt werden. $BaSO_4$ und $SrSO_4$ dagegen sind in Citratlösung völlig unlöslich. G. DENK

Einen abgeänderten qualitativen Analysengang zum Nachweis der Erdalkalien bei Gegenwart von Phosphat, Fluorid, Silicat, Borat, Oxalat und Arsenat schlagen P. BLANC und J. RACINE[2] vor. 25 ml des Filtrats der H_2S-Gruppe, aus dem die organische Substanz durch Verglühen entfernt ist, werden mit 25 ml 10%iger Ammoniumchloridlösung versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit einigen Millilitern Schwefelammoniumlösung gefällt, auf 80° C erhitzt und filtriert. Der Niederschlag wird wie üblich mit verd. Salzsäure behandelt und das Filtrat, welches bei Anwesenheit von Phosphat usw. auch Erdalkalien enthalten kann, mit festem K_2CO_3 alkalisch gemacht, wobei die Erdalkalien als Carbonate ausfallen. Nach 5 min langem Kochen wird mit 1 g Na_2O_2 oxydiert und der Niederschlag (Fe, Mn, Ba, Sr, Ca, Mg) nach der Filtration mit 4 ml verd. Essigsäure (1:6) digeriert, in der sich nur die Erdalkalien lösen, die dann in bekannter Weise getrennt und identifiziert werden können. Das Filtrat der Schwefelammoniumgruppe muß ebenfalls auf Erdalkalien untersucht werden. G. DENK

Zur Entfernung von Phosphat fällen J. KINNUNEN und B. WENNERSTRAND[3] mit einer Lösung von Berylliumchlorid bei Gegenwart von Komplexon, wodurch die anderen Kationen in Lösung gehalten werden. Im Filtrat können nach Entfernung des Berylliums die Metalle bestimmt werden. Sollen die Alkalimetalle ermittelt werden, so wird nicht das Natriumsalz Na_2H_2Y (= Komplexon), sondern die freie Äthylendiamintetraessigsäure verwendet — Das Verfahren kann auch zur Abscheidung und *Bestimmung von Arsen und Titan* dienen. *Ausführung.* Die saure phosphathaltige Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Komplexon, verdünnt auf 200 ml, erhitzt zum Sieden und gibt 2 g festes Ammoniumchlorid und einen Überschuß einer 1%igen $BeCl_2$-Lösung hinzu. Für 1 mg P werden etwa 0,7 mg Be gebraucht. Anschließend macht man schwach ammoniakalisch, kocht 2 min, filtriert nach dem Abkühlen und wäscht mit schwach ammoniakalischer 1%iger Ammoniumchloridlösung. Den Rückstand löst man in Salzsäure und *bestimmt das Phosphat.* Im eingeengten Filtrat zerstört man mit 15 ml Königswasser die organische Substanz, raucht mit Schwefelsäure ab und kann dann die Metalle ermitteln. G. DENK

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 501—503 (1955). Univ. Allahabad (Indien).
[2] Chim. analytique **37**, 264—266 (1955).
[3] Chemist-Analyst **44**, 51 (1955). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

Der Einfluß, den verschiedene Sorten Filtrierpapier auf die Empfindlichkeit von analytischen Reaktionen haben, wird von R. M. Rush und L. B. Rogers[1] untersucht. Auf 22 Sorten Filtrierpapier werden zwei Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Kupfer ausgeführt, nämlich die Autoxydation von Resorcin und die Reduktion von o-Dinitrobenzol durch Phenylhydrazin, die beide durch Kupfer katalysiert werden. Die Versuche zeigen, daß die Reaktionen auf aschefreiem Papier etwa 10mal empfindlicher sind als auf gewöhnlichem. — Die Oberflächen von fein gepulvertem $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$, TiO_2 und ZnO erwiesen sich als ebenso empfindlich wie die besten Papiere, nicht dagegen Aluminiumoxyd. G. Denk

Selektivität und Spezifität von organischen Reagentien. G. J. Henning[2] gibt an Hand der Literatur eine Übersicht über den Zusammenhang zwischen den analytischen Eigenschaften eines organischen Reagenses und der Stabilität der Metall-Reagenskomplexe. Es werden die Faktoren besprochen, welche die Stabilität beeinflussen; das Verhalten einiger spezifischer Reagentien wird erörtert. Die Möglichkeiten, die Eigenschaften neuer Reagentien vorherzusagen, werden ebenfalls behandelt. (26 Literaturhinweise.) A. Kurtenacker

Anwendung oberflächenaktiver Stoffe zur Beseitigung der Mitfällung von Ionen durch Sulfidniederschläge. N. A. Rudnev[3] untersuchte das Mitfällen von Thallium mit Arsen(III)-sulfid aus einer Lösung, die 0,1 g As_2S_3 (ursprünglich Na_3AsO_3), 14,2 μg Tl (als Radioisotop ^{204}Tl) in 0,3 n Salzsäure enthielt. Variiert wurden Temperatur der Lösung und Geschwindigkeit des Hindurchleitens des Fällungsmittels (Schwefelwasserstoff) bei Zusatz verschiedener Farbstoffe und Kolloide sowie Aldehyde, insgesamt von 14 Stoffen. Diese Stoffe verhindern das Mitfällen wirksamer, wenn der Schwefelwasserstoff langsam (50—60 Blasen/min, 15 min lang) anstatt rasch (5 min) hindurchgeleitet wird und die Temperatur auf 100° C statt auf 20° C gehalten wird. Die Untersuchung erfolgte durch Messung der radioaktiven Strahlung (im Niederschlag und im Filtrat). Basische Farbstoffe verhindern das Mitfällen am wirksamsten; unter den obengenannten günstigen Bedingungen fielen bei Zusatz von Brillantgrün nur 1,9, von Malachitgrün 2,1, von Neutralrot nur 3,5% des vorhandenen Thalliums mit dem As_2S_3 mit, während ohne Zusätze insgesamt 99,2% Tl mitfielen. Die übrigen 11 Zusätze (Methylviolett, Fuchsindiamant, Methylenblau, Anilingelb, Rhodamin B, Gelatine, Tannin, Stärke, Saponin, Formaldehyd, Salicylaldehyd) verminderten das Mitfällen nur bis auf 11 bis 85% des vorhandenen Thalliums. A. v. Wilpert

Über die Mitfällung von Ultramikromengen von Elementen (radioaktiven Isotopen) stellte A. K. Lavruchina[4] ausführliche Untersuchungen an. Vorwiegend wird die Mitfällung mit Metallhydroxyden und -sulfiden behandelt. Zu diesen Untersuchungen werden die Lösungen des Radioisotopen und des Trägers mit einer 10%igen Lösung von NaOH oder NH_4OH bis zum erwünschten p_H-Wert (Indicator) versetzt. 30 min nach der Ausfällung wird zentrifugiert, der Niederschlag wird mit 1%igem Alkali nachgewaschen, in einigen Millilitern konz. Salzsäure gelöst, die Lösung wird auf 50 ml verdünnt und in einem aliquoten Teil wird die Aktivität gemessen. — Es zeigt sich, daß die Mitfällung vollständig ist, wenn isomorphe oder isodimorphe Kristallbildung oder schwerlösliche Verbindungen mit einem Ion des Niederschlages von entgegengesetztem Zeichen auftreten. In anderen Fällen ist die Ausfällung unvollständig; sie kann durch Umfällen, höhere Säurekonzentration

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 821—823. Inst. Technol., Cambridge Mass. (USA).
[2] Chem. Weekbl. **1955**, 519—527 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.
[3] Ž. anal. Chim. **10**, 217—221 (1955) [Russisch]. Akad. der Wiss., Moskau.
[4] Ž. anal. Chim. **10**, 203—210 (1955) [Russisch]. Akad. der Wiss., Moskau.

sowie Einführung von Komplexbildnern noch weiter vermindert werden. Die Mitfällung der Radioisotope mit verschiedenen Hydroxyden und Sulfiden hängt nur von der Größe der molaren Löslichkeit dieser radioisotopen Verbindungen, nicht von jener der Sulfide und Hydroxyde ab und variiert wenig mit den Ausfällungsbedingungen (bei ^{210}Bi spielt z. B. die Fe^{3+}-Menge oder der p_H-Wert der Lösung [6—10] eine geringe Rolle). A. v. Wilpert

Im Zusammenhang mit der Bestimmung der Metalle als Sulfide[1] untersuchen I. K. Taimni und G. B. S. Salaria[2] die Luftoxydation von Alkalisulfiden. In 150 ml 1 n und 15 n NH_4OH- bzw. 1 n und 2 n NaOH-Lösungen, die in geschlossenen und offenen Reagensflaschen im Wasserbad bei konstanten Temperaturen von 5°, 10°, 15° und 20° C gehalten wurden, wurde 2 bzw. 4 min lang H_2S eingeleitet. 5 ml der Lösung wurden entnommen und mit überschüssiger Salzsäure behandelt. Der Beginn der Oxydation zeigt sich durch S-Ausscheidung. Es wurde die Zeit bestimmt, zu der die erste S-Ausscheidung auftritt. Die Untersuchungen ergaben folgendes: 1. Die Oxydation der Alkalisulfidlösungen ist gegenüber Temperaturänderungen sehr empfindlich, sie steigt mit zunehmender Temperatur stark an. Unter 5° C tritt keine merkliche Oxydation ein, sogar nach 96stündigem Stehen der Lösung im Kühlschrank wurde keine Oxydation beobachtet. 2. Je länger H_2S in die Lösung eingeleitet wird, desto kürzer ist die Zeit bis zur S-Ausscheidung. 3. Die Oxydation geht selbstverständlich bei offener Flasche schneller vor sich. 4. Na_2S wird schneller oxydiert als $(NH_4)_2S$, obgleich sich die gelbe Farbe beim ersten langsamer entwickelt. In weiteren Versuchen wurde die nach verschiedenen Zeiten ausgeschiedene S-Menge durch Wägung bestimmt, wobei die S-Mengen um so größer waren, je größer der Zeitraum bis zur Ausscheidung war. Auch hier wird Na_2S schneller oxydiert als $(NH_4)_2S$, was durch die schützende Wirkung von Ammoniakdämpfen über der Lösung zu erklären ist. Zur gravimetrischen Bestimmung von Metallsulfiden empfiehlt es sich daher, Na_2S bei tiefen Temperaturen (unter 5° C) herzustellen, da die Sulfidfällungen dann frei von S sind.

Sigrid Hüttig

Die quantitative Bestimmung von Rhenium, Silber und Quecksilber in Form ihrer Sulfide wird von I. K. Taimni und G. B. S. Salaria[3] im Zusammenhang mit ihren Arbeiten über die Fällung von Metallsulfiden[1] beschrieben. — *Zur Fällung von Rhenium* wird eine Lösung von Kaliumperrhenat mit überschüssiger Alkalisulfidlösung versetzt und anschließend so viel konz. Salzsäure hinzugefügt, daß die Lösung daran etwa 6 n ist. Der durch Zugabe von 20—25 g Ammoniumsulfat und Erhitzen ausgeflockte Niederschlag von Re_2S_7 wird nach dem Erkalten durch einen Glasfiltertiegel (4) filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, ½ Std im Vakuumexsiccator getrocknet und dann gewogen. — *Silber* kann als Sulfid gefällt werden, wenn man zu einer ammoniakalischen Silbernitratlösung einen Überschuß von Alkalisulfidlösung gibt und schüttelt, bis sich der Niederschlag von Ag_2S zusammenballt. Man filtriert und behandelt weiter wie bei Rhenium beschrieben. — Um *Quecksilber* als Sulfid zu bestimmen, gibt man zu einer $HgCl_2$-Lösung Ammoniak bis eine leichte Trübung auftritt und versetzt dann mit einem Überschuß von Alkalisulfidlösung, die frisch dargestellt werden muß durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von Alkalilauge bei $< 5°$ C. Dann säuert man mit Salzsäure an, erhitzt zum Sieden, filtriert nach dem Absitzen, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknet

[1] Taimni, I. K., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **143**, 292—294 (1954); **145**, 34 (1955); **147**, 145 (1955); **150**, 279 (1956).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 28—31 (1955). Univ. Allahabad (Indien).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 519—525 (1955).

1 Std bei 105° C und wägt als HgS. — *Die Bestimmung von Germanium* gelingt auf diese Weise nicht, da der Niederschlag von GeS_2 beim Waschen mit Wasser peptisiert; wäscht man statt dessen mit Salzsäure, so wird beim anschließenden Erhitzen durch noch anhaftende Säure $GeCl_4$ verflüchtigt. G. Denk

Verwendung von substituierten Dithiocarbaminaten in der Mikroanalyse. H. Malissa und E. Schöffmann[1] prüfen in Fortführung früherer Arbeiten[2] die Reaktionen von Metallsalzen mit vier weiteren disubstituierten Dithiocarbaminaten, nämlich mit den Natriumsalzen von *Acetaniliddithiocarbaminat* (I), *Phthalimiddithiocarbaminat* (II), *Succinimiddithiocarbaminat* (III) und mit *Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat* (IV). Alle Reagentien geben mit den metallischen Elementen der Gruppen 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b des periodischen Systems Niederschläge. Darüber hinaus entstehen mit einigen Metallen der Gruppen 5a, 6a, 7a und mit Metallen der Eisen- und Platingruppen Niederschläge, die sich zum Teil zum Mikrokristallnachweis der Metalle eignen. Gegenüber dem einfachen Natriumdiäthyldithiocarbaminat weisen die substituierten Dithiocarbaminate eine gewisse Selektivität auf. Diese kann durch Maskierungsmittel sehr gesteigert werden. Bei p_H 7—8 reagieren in 3%iger KCN-Lösung mit Reagens IV nur noch Bi, Cd, Mn, Pb, Sb, Se, Te und Tl. In stark alkalischer Lösung ($p_H > 12{,}5$) unter Zusatz von Tartrat und KCN ist IV für Thallium spezifisch. Die Färbungen der Niederschläge der Reagentien mit den verschiedenen Metallen sowie die Nachweisempfindlichkeiten in Abhängigkeit von den p_H-Werten sind in Tabellen zusammengestellt. Es wird auf die Vorzüge der Anwendung der Ammoniumsalze der Reagentien gegenüber den stark alkalisch reagierenden Natriumsalzen hingewiesen. K. Brodersen

E. Gagliardi und W. Haas[3] untersuchen *Metallfällungen mit monosubstituierten Dithiocarbaminaten*, nämlich mit *o-, m- und p-Aminophenyldithiocarbaminat*, deren Herstellung und Reaktionen mit den Kationen Mo^{VI}, Fe^{II}, Fe^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Rh^{III}, Pd^{II}, Ir^{II}, Pt^{II}, Cu^{II}, Ag^{I}, Au^{III}, Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{I}, Hg^{II}, In^{III}, Tl^{I}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Pb^{II}, As^{III}, As^{V}, Bi^{III}, Te^{IV}, Se^{IV}, Cr^{VI}, U^{VI}, Sb^{III}, Sb^{V}, W^{VI}, Mn^{VII}, V^{V}, Ge^{IV} in Abhängigkeit vom p_H-Wert beschrieben sind. Die Fällungen sind zum größten Teil schwer löslich und gut filtrierbar, Extraktionsmöglichkeiten mit organischen Lösungsmitteln wurden untersucht. Nach Ansicht der Verff. sind Trennungsmöglichkeiten im sauren Gebiet gegeben. Eine bemerkenswert empfindliche Reaktion (ähnlich dem Diphenylcarbazid) zeigt das Ortho-Reagens mit dem Chromat-Ion. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. H. Schmidt, Wiesbaden

Anwendung des Systems Brom-Quecksilber(II)-sulfat in der anorganischen Analyse. Durch Zugabe von $HgSO_4$ wird das Oxydations-Reduktionspotential von Brom erhöht. Nach früheren Mitteilungen[4] kann man dies zur Bestimmung verschiedener organischer Verbindungen benutzen. J. Modiano und J.-Ch. Pariaud[5] berichten jetzt über die Bestimmung anorganischer Stoffe nämlich Fe^{2+}, Sn^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, $S_2O_3^{2-}$ *und* NO_2^-. Man bringt in einen Bromierungskolben 10 ml 0,1 n Bromat-Bromidlösung, 5 ml 6 n Schwefelsäure und nach 1 min ungefähr 10 ml 0,2 n

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 187—202. Max-Planck-Inst Eisenforsch., Düsseldorf und Techn. Hochschule Graz.

[2] Malissa, H., F. F. Miller u. Mitarb.: vgl. diese Z. **142**, 381 (1954); **143**, 364 (1954).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 864—878. Univ. Graz (Österreich).

[4] Modiano, J., u. J.-Ch. Pariaud: C. R. Acad. Sci. (Paris). **236**, 1897 (1953); Bull. Soc. chim. France **1954**, 189; vgl. diese Z. **146**, 137 (1955).

[5] C. R. Acad. Sci. (Paris) **241**, 500 (1955).

$HgSO_4$-Lösung in n Schwefelsäure. Hierauf läßt man die zu untersuchende Lösung einfließen und nach 30 sec 10 ml 3 n NaCl-Lösung. Schließlich fügt man 20 ml 20%ige KJ-Lösung zu und titriert sofort mit 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Fe^{III} wird vorher durch Zugabe von 5 ml Phosphorsäure, Sb^{5+} durch 20 ml 15%ige Fluoridlösung maskiert. $S_2O_3^{2-}$ wird zu SO_4^{2-} oxydiert. Alle Bestimmungen erfolgen auf 0,5% genau. A. Kurtenacker

Natriumtetraphenyloborat als Reagens. F. L. Hahn[1] beschreibt an Hand der Literatur die Anwendung von Natriumtetraphenyloborat (*Polytest*) zur gravimetrischen und maßanalytischen *Bestimmung von Kalium, Ammonium und organischen Basen* (13 Literaturzitate). Irmgard Schweitzer

Die pH-Bereiche der Fällung einiger Metall-Oxychinolinverbindungen werden von R. Bock und F. Umland[2] untersucht, wobei alle anderen Versuchsbedingungen konstant gehalten wurden. Außerdem wurde geprüft, ob die Zusammensetzung der Niederschläge stöchiometrisch ist. — Von den untersuchten Elementen werden Ga, Zr, V^V und Pd^{II} quantitativ gefällt, die Niederschläge sind stöchiometrisch zusammengesetzt. Die pH-Bereiche der quantitativen und stöchiometrischen Fällung liegen bei Ga zwischen 3,6 und 11,0, Zr 5,2 und 10,0, V^V 3,9 und 5,5, Pd^{II} 3,0 und 11,9. Nicht stöchiometrische aber vollständige Fällungen wurden bei Ag, Hg^I, Hg^{II}, Y, La, Ti^{IV}, Hf, Th, Bi, Cr^{III} erhalten, eine vollständige aber zersetzliche Fällung bei Sc. Unvollständig werden Ca, Cu und V^{IV}, gar nicht Sr, Tl^I, Sn^{IV}, Re^{VII} niedergeschlagen. G. Denk

Über die analytische Verwendung von Oniumverbindungen berichten M. Shinagawa und H. Matsuo[3]. Die Verff. behandeln zunächst die *amperometrische Titration von Wismut* (als Jodo- bzw. Chlorowismutat) *mit Triphenylselenoniumchlorid.* 10 Äquivalente Jodid-Ion oder 0,2—0,3 n Salzsäure sind ausreichend, um 10 min nach jedem Zusatz des Titriermittels eine polarographisch vollständige Fällung zu erhalten. Der mittlere Fehler beträgt ± 1%. — Die *weitere Mitteilung* behandelt das *polarographische Verhalten von Dodecyltrimethylammoniumchlorid* (D) gegenüber verschiedenen Metall-Ionen. Eine Lösung von D mit 10^{-2}—10^{-4} Mol D/l ergibt ein Reduktionspotential von etwa —2,2 V (gegen die Quecksilbermasse) und bei 0,1 Mol D/l erhält man eine Stufe ähnlich der des Wasserstoffs (Maximum bei etwa —1,5 V). Die wäßrige Lösung des Reagenses kann zur Fällung folgender Metall-Ionen verwendet werden: Hg^{II}, Bi^{III}, Cd^{II}, Sb^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Fe^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} Zn^{II}; bei Benutzung eines geeigneten Komplexbildners auch für Anionen, z. B.: Br_3^-, J_3^-, ClO_4^-, JO_4^-, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^{2-}, WO_4^{2-} und MnO_4^-. Das polarographische Verhalten von D gegenüber Co^{II}, Zn^{II}, Bi^{III}, Sb^{III} und Hg^{II} und deren amperometrische Titration wurden untersucht. F. Schärtl

Eine Übersicht über die Methoden zur Fällung von Niederschlägen aus homogener Lösung gibt J. Agterdenbos[4] an Hand der bis in die jüngste Zeit erschienenen Literatur (74 Literaturzitate). Behandelt werden u. a. die Hydroxydniederschläge, andere Methoden, die mit langsamer Änderung des pH-Wertes zu-

[1] Ciencia (Mexico, D.F.) **14**, 249—252 (1954). Laboratorio Control Quimico, Durango 283, Mexico.

[2] Angew. Chem. **67**, 420—423 (1955). Farbwerke Hoechst AG. und Techn. Hochsch. Hannover.

[3] Jap. Analyst **4**, 211—217 (1955). [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Hiroshima (Japan).

[4] Chem. Weekbl. **1955**, 571—576 [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

sammenhängen, Bildung der fällenden Ionen durch Zerlegung von Estern, ferner Oxydations-Reduktionsreaktionen und die Fällung von Sulfiden mit Thioacetamid bzw. Thioformamid. A. KURTENACKER

Zur Darstellung von 0,1 n Säuren lösen Sh. HIRANO und M. KUROBE[1] 1 g-Äquivalent NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3 oder NaCl in 300 ml Wasser, filtrieren durch eine Säule aus Amberlite JR-120 HAG, waschen aus und verdünnen das Filtrat zum Liter. Der durchschnittliche Fehler beträgt etwa 0,2%. G. DENK

Zur Einstellung 1-normaler Schwefelsäure prüften E. W. BALIS, L. B. BRONK, H. A. LIEBHAFSKY und H. G. PFEIFFER[2] 6 verschiedene käufliche Sorten von reinstem Natriumcarbonat. Sie stellten fest, daß der Unterschied der gefundenen Faktoren für die Schwefelsäure kleiner ist als 1:1000. Die Soda wurde jeweils bei 250° C getrocknet, als Grobindicator wurde Methylorange verwandt. Kurz nach Erreichen des Äquivalenzpunktes wurde noch Bromthymolblau zugefügt, die Kohlensäure durch Kochen bei etwa p_H 3 vertrieben und mit Natronlauge zu Ende titriert (p_H 7). K. BRODERSEN

Die thermische Beständigkeit einer Reihe von kristallwasserhaltigen Salzen, die als analytische Standards dienen, wird von CL. DUVAL[3] auf der Thermowaage geprüft. Es werden die Thermolysekurven angegeben, außerdem werden die Ultrarotspektren im Bereich 6—15 mμ mit Steinsalzprisma aufgenommen. Der Wassergehalt der untersuchten Salze zeigt große Unregelmäßigkeiten, so daß im allgemeinen empfohlen wird, die wasserfreien Salze zur Herstellung der Standardlösungen zu benutzen. — *Einzelergebnisse. Natriumcarbonat.* Das Handelsprodukt „zur Analyse" kann im Anlieferungszustand unmittelbar benutzt werden, wenn die Flasche vorher nicht geöffnet worden ist. Bei wiederholt geöffneter Flasche wird $^1/_4$stündiges Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 100° und 840° C empfohlen. In diesem Temperaturbereich erleidet das Gewicht von 200—500 mg Na_2CO_3 keine Gewichtsabnahme oder höchstens eine Abnahme von 0,1 mg. — *Natriumhydrogencarbonat* beginnt bei etwa 79° C sich zu zersetzen, der Übergang in Na_2CO_3 ist bei 186° C vollständig. Von da ab bis 840° C bleibt das Gewicht konstant. — *Natriumacetat* (dient zur Herstellung von Pufferlösungen). Das 3-Hydrat gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab, so daß der Wassergehalt stets nur etwa 2,8 Mole beträgt. Die Wasserabgabe ist je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit zwischen 155° und 170° C beendet. Zur Herstellung von Lösungen von bestimmtem Gehalts erzeugt man das Anhydrid durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 170° und 440° C. Oberhalb 440° C beginnt sich das Acetat unter Bildung von Natriumcarbonat zu zersetzen. — *Borax.* Das Salz enthält niemals volle 10 Mole H_2O, sondern nur etwa 9,1 Mole. Die Wasserabgabe beim Erhitzen erfolgt in Stufen, bis bei etwa 172° C noch 1 Mol festgestellt wird. Man muß auf 500° bis 525° C erhitzen, um konstantes Gewicht des Anhydrids zu erhalten. — *Dinatriumphosphat.* Das Handelsprodukt enthält statt 12 Molen H_2O meist nur etwa 7 Mole H_2O. Das wasserfreie Salz entsteht bei etwa 180° C und ist bis etwa 280° C beständig. Darüber beginnt die Bildung von Pyrophosphat. — *Trinatriumphosphat.* Der Wassergehalt des Salzes wechselt stark (zwischen 10 und 2 Molen). Die wasserfreie Verbindung wird oberhalb 230° C erhalten. — *Seignettesalz.* Beim Erhitzen

[1] Jap. Analyst **4**, 379—383 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nagoya Univ. (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1173 (1955). General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y. (USA).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 32—37 (1955). Lab. Recherches microanalyt., Paris.

des 4-Hydrates, das bis etwa 40° C beständig ist, nimmt das Gewicht andauernd ab. Es ist nicht möglich, die wasserfreie Verbindung sicher zu erhalten. — *Ammoniumoxalat.* Das Monohydrat geht bei etwa 133° C in das wasserfreie Salz über, das bis etwa 182° C beständig ist. Dann beginnt Zersetzung unter Bildung von Oxamid. — *Kaliumhydrogenphthalat* ist bis etwa 240° C beständig. — *Lithiumcarbonat* erleidet bis 428° C keinen Gewichtsverlust. — *Bariumchlorid.* Das 2-Hydrat ist unbeständig. Der wirkliche Wassergehalt beträgt 1,8—1,98 Mole H_2O. Man sollte das Salz also nicht als Standard für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer oder als Wägungsform für Barium benützen. Die wasserfreie Verbindung entsteht bei etwa 150° C und ist bis mindestens 875° C beständig. — *Kaliumdichromat.* Das Salz ist wasserfrei und erleidet bis etwa 625° C keinen Gewichtsverlust. A. Kurtenacker

Anwendungen von Jodmonochloridlösung als Maßflüssigkeit. J. Číhalík und D. Vavreinová[1] berichten über die *Bestimmung von Jodid, Thiosulfat, Sulfit und Cyanoferrat(II).* — *0,1 n Jodmonochloridlösung* wird hergestellt, indem man eine Lösung von 11,068 g KJ + 7,134 g KJO_3 in 250 ml Wasser mit 200 ml konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser zu 1 Liter verdünnt. Die Lösung soll das Potential 750 mV gegen die gesättigte Kalomelelektrode besitzen, notfalls ist die Lösung durch tropfenweisen Zusatz von 0,1 m KJ- oder 0,1 m KJO_3-Lösung auf dieses Potential einzustellen. Der Faktor wird durch direkte oder indirekte Titration mit Jodid oder durch indirekte Titration mit Thiosulfat oder Cyanoferrat(II) festgestellt. Der Faktor bleibt mindestens 1 Jahr unverändert. — *Jodidbestimmung.* Man titriert potentiometrisch am besten in neutraler oder höchstens 0,05 n salzsaurer Lösung bis zum scharfen Potentialsprung, der der Gleichung $[JCl_2]^- + J^- = J_2 + 2Cl^-$ entspricht. Die Potentiale stellen sich rasch ein. Stark saure Lösungen liefern kleinere Potentialsprünge, die schließlich unkenntlich werden. $4 \cdot 10^{-3}$ m Jodidlösungen lassen sich noch scharf titrieren. Bromid und Chlorid können in 10- bzw. 100facher Menge gegenüber dem Jodid vorhanden sein, ohne zu stören. Die Resultate sind auf etwa 0,5% genau oder besser. — *Thiosulfat* kann durch direkte Titration nicht bestimmt werden. Zur indirekten Bestimmung versetzt man die Jodchloridlösung mit überschüssigem Kaliumjodid und titriert dann mit der Thiosulfatlösung entweder visuell mit Stärke als Indicator oder potentiometrisch. — *Sulfit* ist auch nur indirekt zu bestimmen. Man läßt die Sulfitlösung in überschüssige JCl-Lösung fließen und titriert den Überschuß und das freigewordene Jod mit 0,1 n Arsenitlösung potentiometrisch zurück. — Die *Sulfidbestimmung* gelingt weder direkt noch indirekt. — *Cyanoferrat(II)* läßt sich mit JCl-Lösung sehr scharf potentiometrisch titrieren. Der Potentialsprung beträgt 100—150 mV. Die besten Resultate (± 0,3% Fehler) werden mit 0,001 n bis 0,005 n Cyanoferratlösungen erhalten. In stärkeren Lösungen stört das ausfallende Jod. 0,1 n salzsaure Lösungen sind noch glatt titrierbar, erst in 0,5 n Salzsäure wird das Titrierende verwischt. Das Verfahren ist der üblichen jodometrischen $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Bestimmung vorzuziehen.

In einer weiteren Mitteilung berichtet J. Číhalík[2] über die *Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn mit Jodmonochloridlösung.* Arsen(III) und Antimon(III) lassen sich in $NaHCO_3$-Lösung (0,5—1 g $NaHCO_3$ auf 50—100 ml) oder in $Na_2B_4O_7$- bzw. Na_3PO_4-Lösung mit Stärke als Indicator sehr genau titrieren (Fehler etwa ± 0,3%). Die bleibende Stärkeblaufärbung erfolgt nach Ablauf der Reaktion $As^{3+}(Sb^{3+}) + J^+ = As^{5+}(Sb^{5+}) + J^-$. Die Titrationen können auch potentiometrisch durchgeführt werden, wobei sich die Potentiale rasch einstellen. Der erste

[1] Chem. Listy **49**, 693—699 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1059—1067 (1955). Univ. Prag.

[2] Chem. Listy **49**, 1167—1175 (1955) [Tschechisch].

große Potentialsprung (bei As größer als bei Sb) entspricht dem Ablauf der oben angegebenen Reaktion. Die mittlere Genauigkeit beträgt ± 0,12%. Die weitere, zu freiem Jod führende Reaktion läßt sich in alkalischem Medium potentiometrisch nicht erfassen. — In neutralem oder schwach saurem Medium (bis etwa 0,5 n Salzsäure) treten 2 Potentialsprünge auf, die mit zunehmender Acidität kleiner und unschärfer werden. Für die analytische Bestimmung eignen sich am besten Lösungen, die man auf etwa p_H 7 eingestellt hat (bei Antimon nach Zusatz von Seignettesalz und starkem Verdünnen). Man titriert nacheinander zum ersten und zweiten Potentialsprung, die beide scharf sind, und verbraucht je die gleiche Menge Maßlösung: 1. $As^{3+} + J^+ = As^{5+} + J^-$; 2. $J^- + J^+ = J_2$. Die Titrationsfehler sind nicht größer als ± 0,2 bis ± 0,3%. — Die Titration von 2wertigem Zinn wird in schwach salzsaurer Lösung (etwa 0,1 n Salzsäure) durchgeführt. Es ergeben sich wieder zwei scharfe Potentialsprünge ($Sn^{2+} + J^+ = Sn^{4+} + J^-$; $J^- + J^+ = J_2$). Man verbraucht auch hier zum ersten Sprung genau die Hälfte des Gesamtverbrauches an Maßlösung. Mit zunehmender Säurekonzentration werden die Potentialsprünge kleiner und unschärfer, der erste Sprung verschwindet über 1 n Salzsäure ganz. Größere Mengen Chlor-Ionen stören. Die Zinnbestimmung kann auch in alkalischem Medium durchgeführt werden. Man versetzt die Lösung mit der zur Stannitbildung notwendigen Menge Lauge und vermeidet einen größeren Überschuß. Die Potentialdifferenz bis zum ersten Sprung ist außerordentlich groß; das Verfahren hat aber den Nachteil, daß der Luftsauerstoff sorgfältig auszuschließen ist.

J. Číhalík und D. Vavrejnová[1] beschreiben die potentiometrische, gegebenenfalls visuelle *Bestimmung einiger organischer Substanzen* mit JCl-Lösung. Das Jodmonochlorid kann dabei außer als Oxydationsmittel auch als Mittel für Additions- und Substitutionsreaktionen dienen. — *Bestimmung von Hydrochinon.* In schwach salzsaurer Lösung findet glatte Oxydation zu Chinon unter Bildung von freiem Jod statt: $C_6H_4(OH)_2 + 2J^+ = C_6H_4O_2 + J_2 + 2H^+$. Die Potentiale stellen sich rasch ein, der Äquivalenzpunkt ist durch eine plötzliche, gut sichtbare Potentialänderung gekennzeichnet. In alkalischer Lösung (am besten in einer mit soviel $NaHCO_3$ versetzten Lösung, daß am Titrationsende noch festes Salz zugegen ist) wird Hypojodit glatt zu Jodid reduziert: $C_6H_4(OH)_2 + J^+ = C_6H_4O_2 + J^- + 2H^+$. Die Titration kann auch hier ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Das während der Titration entwickelte CO_2 sorgt für inerte Atmosphäre. Zur Kontrolle kann man die austitrierte Lösung ansäuern und bis zur Oxydation des Jodids weitertitrieren. Die Titration in Hydrogencarbonatlösung kann auch visuell unter Verwendung von Stärke als Indicator (bleibende Blaufärbung) durchgeführt werden. Vom Gesamtverbrauch sind in diesem Falle 0,04 ml 0,1 n JCl-Lösung als Korrektur abzuziehen. Die potentiometrische Bestimmung ist auf ± 0,2% genau. — Die *Bestimmung von Metol* kann in neutraler oder schwach salzsaurer Lösung (höchstens 0,2 n HCl) potentiometrisch scharf durchgeführt werden. Unter Bildung des Chinonimins werden 2 Mole JCl je Mol Metol verbraucht. — *Bestimmung der Phenylendiamine.* Die Hydrochloride der 3 Phenylendiamine lassen sich mit 0,1 n JCl-Lösung potentiometrisch glatt titrieren. Die Potentiale stellen sich gut ein; der Äquivalenzpunkt ist durch einen deutlichen Potentialsprung gekennzeichnet; die Resultate sind bei Anwendung von 1—2 ml Phenylendiaminlösung auf einige Zehntel Prozente genau und damit genauer als bei Anwendung der üblichen Titration mit $NaNO_2$-Lösung. Bei p-Phenylendiamin verläuft die Reaktion nach der Gleichung: $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 2JCl = C_6H_4(NH)_2 + J_2 + 4HCl$. Bei o- und m-Phenylendiamin fällt dagegen ein graugefärbter flockiger Niederschlag eines

[1] Chem. Listy **49**, 1176—1184 (1955) [Tschechisch].

Jodsubsitutionsproduktes aus. Der wahrscheinliche Reaktionsverlauf ist hier: $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 3JCl = C_6HJ_3(NH_2) \cdot 2HCl + 3HCl$. Die Titration der freien Basen liefert bei der p-Verbindung ebenfalls gute Resultate unter Verbrauch von 2 JCl. Bei der m-Verbindung werden in glatter Titration 4 Mole JCl verbraucht. Dabei färbt sich die Lösung intensiv rotbraun. Offenbar findet außer Oxydation auch Substitution statt. Die Titrationsergebnisse sind auf mehrere Zehntel Prozente genau. Die freie o-Phenylendiaminbase gibt unbrauchbare Titrationswerte. A. KURTENACKER

Anthranilsäure als Reagens. F. HOLMES und W. R. C. CRIMMIN[1] fällen zur *Bestimmung kleiner Mengen von Metall-Ionen* mit Anthranilsäure und trennen den Niederschlag durch Zentrifugieren ab. Das Absetzen wird durch Zugabe einer 1%igen Lösung von Cetavolon (I.C.I.) erleichtert. Das Anthranilat wird 4mal mit 1 ml Äthanol gewaschen und anschließend in 2 n Überchlorsäure gelöst. — Die Anthranilsäure kann dann entweder volumetrisch mit Perchloratocerat oder durch Messung der Lichtabsorption bestimmt werden. Bei der volumetrischen Analyse wird die Lösung des Anthranilats (etwa 700 μg Anthranilsäure äquivalent) zu 25 ml einer 0,01 n Perchloratoceratlösung in 2 n Überchlorsäure gegeben[2], 60 min auf 95° C erhitzt und mit 0,01 n $Na_2C_2O_4$-Lösung in 2 n Überchlorsäure gegen 5-Nitroferroin als Indicator zurücktitriert. — Zur Messung der Lichtabsorption wird die Lösung des Anthranilats mit einem Überschuß einer frisch bereiteten 2%igen $NaNO_2$-Lösung diazotiert, der Überschuß an Nitrit mit 2 ml 4%iger Ammoniumsulfaminatlösung zerstört und dann mit 0,5 ml einer 0,1%igen Lösung von N-(1-Naphtyl)-äthylendiaminhydrochlorid gekuppelt, wobei Purpurfärbung auftritt, die bei 550 μ mit 1 cm-Zelle und Ilford-Filter 605 gemessen werden kann. Die Färbung, die mindestens 15 Std beständig ist, gehorcht zwischen 0,64 und 3,84 μg Anthranilsäure/ml dem BEERschen Gesetz. — Auf diese Weise können (bei p_H 6—7) die Metalle *Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Pb, Hg, Ag* und *Uranyl-Ionen* bestimmt werden. *Die Bestimmung von Kupfer* gelingt auch in Gegenwart der anderen Metalle, da sein Anthranilat in einer acetatgepufferten Lösung unlöslich ist, während sich alle anderen darin lösen. In Lösungen, die die fünffache Menge Zn oder die zehnfache Menge anderer Metalle enthalten, ergeben sich noch genaue Kupferwerte. G. DENK

Die elektrolytische Darstellung und die Einstellung einer Lösung von Perchloratocer(IV)-säure in Perchlorsäure, die sehr stark oxydierende Eigenschaften hat, wird von G. F. SMITH[3] beschrieben. Man löst 220 g Hexanitratoammoniumcerat(IV) bei 60° C in 120 ml Wasser, reduziert mit 25 ml Perhydrol zu Ce^{III}, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 500 ml konz. Salzsäure (D 1,19) in 25 ml-Portionen und dampft die Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf etwa 200 ml ein, wodurch die gesamte Salpetersäure entfernt wird. Dann gibt man 240 ml 70%ige Überchlorsäure hinzu, kocht bis weiße Nebel entweichen, verdünnt nach dem Erkalten die farblose Lösung auf 500 ml und oxydiert elektrolytisch an einer Platinnetzanode unter Rühren bei 6 Volt. Die Oxydation ist in 20—24 Std beendet. Die auf 600 ml verdünnte Lösung ist etwa 1 n an Ce^{IV} und $HClO_4$. — Zur Einstellung einer 0,1 n Lösung löst man 0,2 –0,3 g $Na_2C_2O_4$, welches bei 110° C getrocknet wurde, in 150 ml 1 n Überchlorsäure und titriert mit der Cer(IV)-salzlösung auf fast farblos, gibt dann 1 Tropfen Nitroferroinlösung [5-Nitro-1,10-phenantrolineisen(II)-sulfat] hinzu und titriert auf völlig farblos. G. DENK

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 135—141 (1955). Univ. College, Bangor, Caernarvonshire (Großbritannien).

[2] Herstellung und Titerstellung siehe G. F. SMITH, Analyt. Chemistry **27**, 1142 (1955); vgl. das folgende Referat.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1142—1144 (1955). Univ. Illinois, Urbana, Ill. (USA).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Über die Abtrennung kleiner Mengen Phosphorsäure von Eisen und Vanadin berichten W. Fischer, R. Paul und H.-J. Abendroth[1]. Die Verff. verwenden dazu sowohl einen Ionenaustauscher als auch die Verteilung zwischen Äthylacetat und Wasser. Die erste Methode ist für die analytische Praxis besser geeignet als die Verteilung. Fe muß 2wertig, V 4wertig vorliegen. Zur Reduktion leitet man in die Eisen(III), Vanadin(V) und Phosphorsäure enthaltende Lösung zunächst SO_2 ein und behandelt auch den Ionenaustauscher (Lewatit KS 22, Kapazität 2,3 mval/g) in der H-Form in eine Säule von 2 cm ⌀ und 40 cm Länge mit wäßriger schwefliger Säure. 75—100 ml der Analysenlösung läßt man mit einer Geschwindigkeit von 15 ml/min durch die Säule laufen und wäscht mit Wasser nach, bis sich 250 ml Eluat gebildet haben. Man verwendet 0,1—0,2 n schwefelsaure Lösungen, die neben 0,3—1 mg Phosphor(V) je 300 mg Vanadin und 300 mg Eisen enthalten können. Während Eisen und Vanadin im Ionenaustauscher verbleiben, die mit Salzsäure wieder eluiert werden können, findet man die Phosphorsäure mit einer Genauigkeit von ± 8 bis ± 2% im Filtrat. — Auch durch Verteilung zwischen Wasser und Äthylacetat ist eine Abtrennung der Phosphorsäure von Eisen und Vanadin möglich. Man setzt Natriummolybdat in 1 n salzsaurer Lösung zu und kann dann das Phosphat als saures Natriumsalz der Dodekamolybdatophosphorsäure mit Äthylacetat extrahieren. Dabei muß man beachten, daß sich die allein extrahierbaren Dodekamolybdatophosphate nur im p_H-Bereich von 0—1 bilden können. Auch die allerdings phosphorfreien Molybdänylverbindungen sind extrahierbar. Vanadin und Eisen werden bei Vorliegen als VO^{++} und Fe^{+++} unter diesen Bedingungen zu weniger als 1% extrahiert. K. Brodersen

Pyrophosphat und Orthophosphat bestimmen T. Kato, Z. Hagiwara, R. Shinozawa und S. Tsukada[2] mit befriedigender Genauigkeit *komplexometrisch*. Pyrophosphat wird bei einem p_H-Wert von 3,8—3,9 mit einem Überschuß an Zinkacetat gefällt, das Zinkpyrophosphat wird nach dem Auswaschen in Ammoniumhydroxydlösung gelöst und anschließend mit Komplexon-(EDTA-)lösung titriert. — Orthophosphat wird als $MgNH_4PO_4$ gefällt, der Niederschlag in verd. Salzsäure gelöst, in der Lösung wird das Magnesium komplexometrisch titriert. — *Arbeitsvorschrift.* Zu der Pyrophosphat enthaltenden Lösung gibt man die vierfache der zur Ausfällung notwendigen Zinkacetatmenge (80 g Zinkacetat + 250 ml Eisessig in 2250 ml). Mit Ammoniumhydroxydlösung bzw. Essigsäure stellt man den p_H-Wert auf 3,8—3,9 ein, filtriert nach 1—2 Std, wäscht den Niederschlag bis zur Zinkfreiheit aus, löst ihn in etwas überschüssiger Ammoniumhydroxydlösung, setzt 5—10 ml Pufferlösung (67,5 g NH_4Cl + 570 ml konz. Ammoniumhydroxydlösung in 1000 ml) zu, verdünnt mit Wasser auf 100—150 ml und titriert mit Standardkomplexonlösung unter Verwendung von 6—8 Tropfen Eriochromschwarz T-Indicatorlösung. — Orthophosphat wird in bekannter Weise als $MgNH_4PO_4$ gefällt, der Niederschlag abfiltriert und gut mit verd. Ammoniumhydroxydlösung ausgewaschen. Dann löst man den Niederschlag in Salzsäure (1:2), verdünnt mit Wasser auf etwa 80 ml, setzt eine bekannte, überschüssige Menge an Komplexonlösung, dann verd. Ammoniumhydroxydlösung und 10 ml der bereits erwähnten Pufferlösung zu, so daß ein p_H-Wert von etwa 10 erreicht wird. Der Komplexonüberschuß wird bei 30—40° C mit $MgCl_2$-Standardlösung (Eriochromschwarz T als Indicator) zurücktitriert.

H. Schmidt, Wiesbaden

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 38—45 (1955). Techn. Hochsch. Hannover.

[2] Jap. Analyst **4**, 84 (1955) [Japanisch]. Fac. of Engng. Tôhoku Univ. (Japan).

Die Reduktion der Phosphor- und Arsenmolybdänsäure wird nach einer Mitteilung von M. Jean[1] durch einige Metall-Ionen, z. B. die von Bi, Ti, Zr katalytisch beschleunigt. Dadurch ist es möglich, die Reduktion zu Molybdänblau mit Wismutsulfat als Katalysator schon bei Zimmertemperatur durchzuführen, wobei als Reduktionsmittel Ascorbinsäure dient. Als günstigste Bedingungen werden für die *Phosphorsäurebestimmung* angegeben: 1,2 n Schwefelsäure, 15 mg Wismut als Sulfat und 0,2 g Natriummolybdat in 50 ml, für die *Arsensäurebestimmung*: 0,4 n Schwefelsäure, 20 mg Wismut als Sulfat und 0,1 g Natriummolybdat in 100 ml. G. Denk

Arsen, Antimon. M. Malínek und B. Řeháк[2] beschreiben Methoden zur *gravimetrischen und maßanalytischen Bestimmung von fünfwertigem Arsen*, bei denen das Arsen zunächst als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ gefällt wird. Die Methoden gleichen zum Teil den von R. Přibil und V. Jelínková[3] für die Phosphatbestimmung nach Ausfällung als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ angegebenen Arbeitsweisen. Hier wie dort werden die zweiwertigen Kationen mit Komplexon, die drei- und vierwertigen mit Tiron maskiert. Man fügt zur As^V-haltigen Lösung genügend festes KomplexonIII, macht leicht ammoniakalisch, wobei sich das Komplexon löst, und verdünnt auf maximal 100 ml. Bei Raumtemperatur versetzt man tropfenweise mit 0,1 m Lösung von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bis zur bleibenden Fällung. Dann gibt man weitere 20 ml dieser Lösung zu und 20 ml konz. Ammoniak. Nach 12stündigem Stehen filtriert man durch einen Jenaer Quarzsintertiegel (Jb4) ab, wäscht mit 1 n Ammoniaklösung, die 2—3% Ammoniumnitrat enthält, trocknet den Niederschlag bei 100° C, glüht 20 min lang bei 900° C und wägt als $Mg_2As_2O_7$. — Mit Tiron erhält man nur brauchbare Ergebnisse, wenn man nicht mehr als 3 g davon verwendet und den Niederschlag länger und gründlicher wäscht. Große Mengen Tiron bedingen eine Bremsung der Fällung und Verluste an Arsen beim Glühen infolge vorangehender Reduktion. Die Titration wird entweder wie bei der Phosphatbestimmung nach dem Verfahren von H. Flaschka und A. Holasek[4] durchgeführt oder man reduziert As^V zu As^{III} und titriert dann direkt mit Komplexonlösung. Im ersten Fall löst man den $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlag in 10 ml konz. Salzsäure, kühlt ab, neutralisiert die Lösung, säuert etwas mit 3 n Salzsäure an, kühlt u. U. nochmals ab und fügt einen Überschuß von 20 ml 0,1 m Komplexon III-lösung zu. Man ergänzt die Lösungsmenge auf 100 ml, fügt Pufferlösung (350 ml 25%iges Ammoniak + 54 g NH_4Cl in 1 l Wasser) zu und titriert den Komplexonüberschuß mit 0,1 m $MgCl_2 \cdot 6H_2O$-Lösung gegen Eriochromschwarz T wie bekannt zurück. 1 ml 0,1 m Komplexon III-lösung entspricht 7,491 mg As. Bei der anderen Verfahrensweise löst man den Niederschlag wie beschrieben, reduziert aber das Arsen(V) durch Kochen mit 2 g Hydrazinsulfat und 0,5 g Kaliumbromid. Nach Einstellung des Volumens und des p_H-Werts der Lösung titriert man mit 0,1 m Komplexon III-lösung gegen Eriochromschwarz T wie üblich. Die Ergebnisse sind auch in Gegenwart großer Mengen von Fe, Sb, Sn, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Bi, Cd, recht genau. H. Freytag

S. Gireesan und A. Viswanathan[5] berichten über die *direkte Bestimmung von Arsen(III) und Antimon(III) mit Hilfe von eingestellter Kaliumdichromatlösung. — Ausführung.* Man mischt 25 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung mit je 10 ml 10%iger

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 2237 (1955).

[2] Chem. Listy **49**, 765—767 (1955) [Tschechisch]. Akad. Wissensch. Prag.

[3] Chem. Listy **46**, 400 (1952); vgl. diese Z. **140**, 214 (1953).

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 101 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953).

[5] J. Indian chem. Soc. **31**, 643 –644 (1954). Minerva Tutorial College, Egmore, Madras-7 (Süd-Indien).

KJ-Lösung und 2 n Schwefelsäure, gibt nach 1 min 5 ml 1%iger Stärkelösung, 150 ml Wasser sowie ein Gemisch aus 40 ml gesättigter (10%iger) $NaHCO_3$-Lösung und 5 ml gesättigter Seignettesalzlösung hinzu und läßt aus einer Bürette die As^{III}- oder Sb^{III}-haltige Probelösung bis zum Farbumschlag von Blau nach Blaßgrün zulaufen. Auf diese Weise erhält man den ungefähren Endpunkt. Zur eigentlichen Bestimmung läßt man von der Probelösung ein um etwa 0,5 ml geringeres Volumen als das dabei ermittelte direkt zur sauren $K_2Cr_2O_7$- und KJ-Lösung fließen. Sodann gibt man Stärkelösung, Wasser und $NaHCO_3$-$NaKC_4H_4O_6$-Lösungsgemisch wie oben zu und titriert tropfenweise zu Ende. — Zu den Untersuchungen wurden Lösungen von Arsenit und von $KSbOC_4H_4O_6$ verwendet. Der Fehler lag immer unter 1%.

F. Schärtl

T. Ishimori und K. Ueno[1] empfehlen *Dichloro-bis[äthylendiamin]-kobalt(III)-chlorid* $[Co(en)_2Cl_2]Cl$, das mit ^{60}Co markiert ist, als Fällungsreagens für Antimon. Sb^{5+} bzw. $SbCl_6^-$ reagiert mit $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ *(I)* unter Bildung des schwerlöslichen Hexachloroantimonates *(II)* $[Co(en)_2Cl_2][SbCl_6]$[2]. Pb stört, da es ebenfalls ein schwerlösliches Salz mit dem Reagens *I* liefert. Das Sb-Salz läßt sich jedoch, wie Verff. zeigen, mit Aceton extrahieren und so vom Pb-Salz, das in Aceton unlöslich ist, abtrennen. In reinen Sb-Lösungen (70—1000 μg Sb) ist die Bestimmung auf ± 2,6% genau. Die äquivalente Menge Pb stört nicht. — *Arbeitsvorschrift.* 1,5 ml der konz. salzsauren Sb-Lösung, die 0,06—1 mg Sb enthalten soll, gibt man in ein kleines Becherglas, fügt 3 Tropfen konz. Salpetersäure zu, um Sb^{3+} zu Sb^{5+} zu oxydieren, erwärmt einige Minuten und kühlt dann schnell ab. Nunmehr werden 0,23—0,3 ml einer frisch bereiteten Lösung von 0,02 g des radioaktiv markierten Komplexsalzes *I* in 1 ml 2 n Salzsäure zugegeben. Man läßt über Nacht stehen, filtriert durch ein Filterstäbchen, wäscht mit 3—4 Portionen Wasser, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft, und löst den Rückstand in Aceton. Die Acetonlösung, die alles Sb enthält, dampft man auf einem Glasschälchen unter der Ultrarotlampe zur Trockne und bestimmt die Aktivität mit einem Lauritsen-Elektroskop. Die Sb-Menge entnimmt man einer mit bekannten Sb-Mengen hergestellten Eichkurve. — Zur *Herstellung des markierten Kobaltkomplexes* geht man von ^{60}Co-haltigen $CoCl_2$ aus ($\sim$ 0,2 mC ^{60}Co je Gramm $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) und verfährt nach W. Fernelius[3] mit der Abweichung, daß das Trocknen zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank unterbleibt. Das Reagens wird in festem Zustand aufbewahrt und erst unmittelbar vor Gebrauch gelöst.

F. Weigel

Zur Abtrennung kleiner Mengen Antimon von anderen Ionen fällen B. J. MacNulty und L. D. Woollard[4] das Element zusammen mit Mangandioxyd aus[5], lösen dieses wieder und bestimmen dann das Antimon colorimetrisch mit Rhodamin B. In Abwesenheit von Thallium und großen Mengen Platin oder Vanadium ist das Verfahren für Sb spezifisch. — *Ausführung.* Man löst die Probe in 8 m Salpetersäure, verkocht die Säure, verdünnt nach dem Abkühlen mit 1,2 m Salpetersäure auf 200 ml, fügt 5 ml 5%ige $MnSO_4$-Lösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Dann läßt man 2,5 ml einer 1,25%igen $KMnO_4$-Lösung zutropfen, kocht 2 min, läßt 30 min bei etwa 70° C stehen, filtriert vom ausgeschiedenen MnO_2 und

[1] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 200—202 (1955). Kyushu Univ. Hakozaki, Fukuoka (Japan).

[2] Belcher, R., and D. Gibbons: J. chem. Soc. (London) **1952**, 4775; vgl. diese Z. **140**, 66 (1953).

[3] Fernelius, W.: Anorganic Syntheses Vol. II, S. 222, McGraw Hill 1946.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 64—71 (1955). Ministry of Supply, Kidbrooke, London, S. E. 3.

[5] Vgl. H. Blumenthal: diese Z. **74**, 33 (1928).

wäscht dreimal mit je 10 ml heißer 1,2 m Salpetersäure. Den Niederschlag löst man in 10 ml einer heißen, frisch bereiteten Mischung aus 1,2 m Salpetersäure und Perhydrol (20:1) und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. — Zu 5 ml davon gibt man 6 ml 18 m Schwefelsäure und erhitzt, bis Nebel von SO_3 entweichen. Die abgekühlte Lösung versetzt man mit 1 Tropfen 16 m Salpeter- und 3 Tropfen 60%iger Überchlorsäure, erhitzt bis weiße Nebel entweichen und noch 2 min weiter, kühlt, spült die Gefäßwände mit 4—5 ml Wasser ab, erhitzt wieder vorsichtig bis zum Entweichen weißer Nebel und noch 2 min weiter, wobei das gesamte Antimon zur fünfwertigen Stufe oxydiert werden muß. — Zur *colorimetrischen Bestimmung* kühlt man die Lösung und ebenso die Reagentien 30 min in Eiswasser, gibt dann unter Kühlung mit Eis 6 ml 5 m Salzsäure und nach 5 min 8 ml 1 m Phosphorsäure und 5 ml einer 0,04%igen Lösung von Rhodamin B hinzu, extrahiert die Mischung mit 10 ml Benzol, läßt die Benzolschicht abfließen, zentrifugiert sie und mißt die Absorption der purpurfarbenen Lösung in einer 1 cm-Zelle mit gelbgrünem Filter. Der Gehalt an Antimon wird einer Eichkurve entnommen.

G. Denk

Wismut (Blei). *Die photometrische Titration von Wismut und Blei im UV-Bereich* mit Komplexon III umgeht die Schwierigkeiten der Endpunktserkennung mit Farbindicatoren, wenn störende Fremd-Ionen zugegen sind. R. N. Wilhite und A. L. Underwood[1] beschreiben ein solches photometrisches Titrationsverfahren, das auch die gleichzeitige Bestimmung beider Elemente gestattet. Als Meßgerät dient das Beckman-DU-Spektralphotometer[2]. Die Maxima der Komplexonkomplexe von Blei und Wismut liegen bei 240 bzw. 265 mμ und erleiden wegen ihrer großen Stabilität im allgemeinen keine Verschiebung durch fremde Anionen. Maximale Empfindlichkeit erhält man für die Wismuttitration bei 265 mμ. Je nach der Wismutkonzentration besteht aber die Möglichkeit, eine vom Maximum abweichende Wellenlänge zu wählen, um über den ganzen Titrationsverlauf mit den Extinktionswerten im Skalenbereich zu bleiben. Der Wismut-Komplexonkomplex ist bei p_H 2 ausreichend stabil. Unter p_H 1,5 wird der Endpunkt unscharf, über p_H 2,5 zu gehen, erlaubt die eintretende Fällung des Wismut nicht. Ohne Pufferzusatz ist die Einhaltung des p_H-Wertes bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ m Wismutlösungen gewährleistet, konzentriertere Lösungen werden mit Chloressigsäure gepuffert. Bei einem Lichtweg der Titrationszelle von 1,5 cm können 10^{-6} m Lösungen noch bestimmt werden. Zur Titration von Blei verfährt man in gleicher Weise. Auch hier richtet sich die Wahl der Wellenlänge (Maximum 240 mμ) nach der Konzentration der Lösung. Die Titration von Wismut und Blei in einem Arbeitsgang erfolgt bei 240 mμ, der stabilere Wismutkomplex bildet sich bei Zugabe von Komplexon zuerst, und zwar quantitativ, dann tritt die Bildung des Bleikomplexes ein. In der Titrationskurve (Absorption gegen Milliliter Komplexonlösung) erhält man zwei Knickpunkte, die den Äquivalenzpunkten entsprechen. Störende Ionen sind einmal solche, die (relativ zum Wismutkomplex) stabile Komplexe bilden, zum anderen solche Ionen, die selbst oder deren Komplexe im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren. Störungen erster Art können an Hand der Komplexbildungskonstanten vorausgesagt werden.

Das Absorptionsmaximum des Wismut-Äthylendiamintetraessigsäurekomplexes bei 263,5 mμ eignet sich nach Untersuchungen von Ph. W. West und H. Coll[3] zur *spektralphotometrischen Bestimmung kleiner Wismutgehalte* von 2—25 ppm. Der Komplex ist ebenso wie das Reagens überaus beständig; er bildet sich rasch und

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1334—1336 (1955). Emory Univ., Ga. (USA).

[2] Vgl. diese Z. **148**, 136 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1221—1224 (1955). State Univ. Baton Rouge, La. (USA).

schon bei äquimolekularer Reagenskonzentration vollständig. Die molare Extinktion ist im p_H-Bereich von 2—9 von der Acidität der Lösung unabhängig; sie beträgt $9{,}35 \cdot 10^3$. Der Untergrund — die Blindwertextinktion — ist im genannten Bereich ebenfalls konstant. Bei p_H 1 ist die molare Extinktion um etwa 5% kleiner, der Blindwert steigt mit der Acidität. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich von 2—25 ppm Wismut erfüllt. Eisen(III)- und Kupfer(II)-Ionen stören sowohl in acetatgepufferter Lösung als auch bei p_H 1 erheblich und müssen entfernt werden, Antimon(III), Zinn(II) und Quecksilber(II) verursachen geringere Fehler, ebenso Chrom und Mangan. Kobalt und Nickel stören nur in acetatgepuffertem Medium, während Alkalien, Erdalkalien, Zink, Cadmium und Arsen ohne Einfluß sind. Bei Gegenwart von Blei, dessen Äthylendiamintetraessigsäurekomplex bei 241,5 mμ ein Absorptionsmaximum hat, mißt man entweder in sulfat-„gepufferter" Lösung bei p_H 0,8—1,2 und zentrifugiert das gefällte Bleisulfat. oder man arbeitet in perchlorat-„gepufferter" Lösung. In diesem Falle verhalten sich die molaren Extinktionskoeffizienten des Wismut- und des Bleikomplexes für $\lambda = 263{,}5$ mμ wie 150:1. — Das Absorptionsmaximum des Bleikomplexes bei 241,5 mμ kann zur Bleibestimmung dienen, erfordert aber peinliche Kontrolle der Versuchsbedingungen, da der Untergrund bei 241,5 mμ sehr stark vom p_H-Wert abhängt. — Die gewöhnlichen Anionen — mit Ausnahme des Nitrat-Ions — stören die Wismutbestimmung nicht. Große Überschüsse von Salzsäure sind zu vermeiden, da sie zur Bildung von Chlorowismutaten führen. — *Arbeitsvorschrift.* Zu einem von Cu und Fe freien aliquoten Anteil der Analysenlösung gibt man in einem 50 ml-Meßkolben 2,5 ml einer 0,02 m Komplexon III-lösung (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure), neutralisiert gegebenenfalls den Säureüberschuß mit Ammoniak und stellt den gewünschten p_H-Wert ein. Dazu benutzt man entweder einen Acetatpuffer (p_H 5,6; 0,75 Mol Natriumacetat + 0,25 Mol Essigsäure je Liter) oder einen Sulfat-„Puffer" (1,5 l gesättigte Kaliumsulfatlösung + 1 l 2 n Schwefelsäure) oder schließlich einen Perchlorat-„Puffer" (200 g Natriumperchlorat in 1 l n Perchlorsäure). Die beiden letztgenannten verwendet man bei Anwesenheit störender Kationen (p_H 0,8—1,2). Man zentrifugiert — wenn nötig — vom ausgefallenen Bleisulfat und mißt die Extinktion der Lösung bei 263,5 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe in Quarzküvetten. Die Wismutkonzentration entnimmt man einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve. Für die Standardabweichung wurde aus 17 Messungen der Wert $s = \pm 0{,}6\%$ ermittelt. H. Specker

Vanadium. A. Lacourt[1] berichtet über Versuche zur direkten *photometrischen Bestimmung von 1—5 µg Vanadium in Papierchromatogrammen.* Dabei wird das Vanadin zunächst durch Räuchern des Chromatogramms mit feuchtem Bromdampf und Ammoniak und anschließendes Besprühen mit 8-Oxychinolinacetatlösung in braunschwarzes Vanadin(V)-oxinat übergeführt. Nach dem Trocknen bei 40° C wird das Papier mit dem resultierenden Flecken schrittweise an einem in Höhe und Breite verstellbaren, mit einer 32 Watt-Lampe beleuchteten Spalt vorübergeführt, dessen Licht von einer Photozelle aufgefangen und mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen wird. Diese Anordnung liefert mit unbehandeltem Papier einen konstanten Photostrom, der als Nullmarke dient. Beim Durchgang eines Vanadinchromatogramms erhält man geringere Galvanometerausschläge, die man in einem Diagramm gegen den Papiervorschub aufträgt. Die resultierenden Glockenkurven schließen mit der Nullinie Flächen ein, deren Größe sich unter sorgfältig eingehaltenen Bedingungen bis auf wenige Prozente reproduzieren läßt und die dann ein Maß für die Vanadinkonzentration im Chromatogramm ist. Im

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 824—838. Univ. Brüssel (Belgien).

einzelnen hängt die Flächengröße von der Papiersorte und von der chromatographischen Steigflüssigkeit, ferner von den Begleitelementen, vom Alter der Flecke und vom aufgetragenen Lösungsvolumen ab. Man erhält so unter Umständen stark gekrümmte Eichkurven. Alle diese Einflußgrößen lassen das Verfahren nur dann zur Vanadinbestimmung geeignet erscheinen, wenn isolierte Vanadinflecke im Chromatogramm vorliegen oder wenn die Menge der Störelemente in allen Fällen konstant ist und bei der Eichung berücksichtigt werden kann. Die gleichen Einschränkungen gelten für die analog ausgeführte quantitative Vanadinbestimmung mittels Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier. H. Specker

Für die gleichzeitige photometrische Bestimmung von Vanadium und Molybdän empfiehlt V. Patrovský[1] die *Farbreaktion mit Brenzcatechin*, die schon früher[2] für die Bestimmung von Vanadium(IV) allein vorgeschlagen wurde. In Essigsäure-Acetatlösungen liegt das Absorptionsmaximum des blauen Vanadium(IV)-komplexes bei 600 mμ. Der orangefarbene Molybdänkomplex besitzt ein Absorptionsmaximum bei 400 mμ, doch führt Verf. die Messung bei 430 mμ durch. Während die Absorption des Molybdänkomplexes bei 600 mμ so gering ist, daß sie nur bei genauesten Messungen berücksichtigt werden muß, ist jene des Vanadiumkomplexes bei 430 mμ beträchtlich. In essigsäurehaltigem Medium bei p_H 5 ist die Färbung des Vanadiumkomplexes 15 min konstant, bei steigender Alkalität nimmt die Beständigkeit ab. — 1. *Gleichzeitige Bestimmung von Vanadium und Molybdän.* Man säuert die Probelösung mit einigen Tropfen Essigsäure an, versetzt mit 5 ml gesättigter Na_2SO_3-Lösung, 5 ml 20%iger wäßrig-alkoholischer Brenzcatechinlösung und füllt nach Zugabe von 3 g festem Ammoniumacetat auf 50 ml auf. Die Vanadinbestimmung erfolgt durch Extinktionsmessung bei 600 mμ und Vergleichen mit einer Eichkurve, die im Bereich 0,02—0,4 mg V/50 ml eine Gerade ist. Zur Molybdänbestimmung liest man bei 430 mμ ab und zieht von der gefundenen Extinktion den auf Vanadium entfallenden Anteil ab. Dieser berechnet sich unter den Versuchsbedingungen aus der bei 600 mμ gemessenen Extinktion mit Hilfe der Beziehung $E_{430} = E_{600}/1{,}64$. — 2. *Bestimmung von Mo und V in Gesteinen.* Man raucht 0,5—1 g des feingepulverten Materials im Platintiegel mit 0,5 ml Schwefelsäure (1:1) und 2—3 ml 40%iger Flußsäure ab, bis das Entweichen der weißen Dämpfe aufhört, erhitzt vorsichtig (wegen der Flüchtigkeit von MoO_3 nicht über 500° C) und schmelzt mit 2—4 g $KNaCO_3$, 0,5—1 g Borax und einem Kristall KNO_3. Man erhitzt den gekühlten Schmelzkuchen mit Wasser bis zum Zerfall, kocht nach Zusatz von einigen Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd auf und filtriert. Das mit Salzsäure gegen Methylorange angesäuerte Filtrat kocht man mit einem Tropfen Bromwasser (zur Zerstörung des Indicators) auf ein kleines Volumen ein. Zur eigentlichen Bestimmung versetzt man einen aliquoten Teil dieser auf 50 oder 100 ml verdünnten Lösung mit 1 ml gesättigter Na_2SO_3-Lösung, nach einigen Sekunden mit 5 ml 20%iger Brenzcatechinlösung, 1—2 g Na- (oder NH_4-)acetat und 0,5—1 ml 10%iger NH_4F-Lösung (zur Maskierung des Aluminiums). Nach dem Auffüllen auf 50 ml erfolgt die Bestimmung wie unter 1. — 3. *Die Bestimmung im Stahl* erfolgt ähnlich wie bei 2. angegeben. Man schließt mit Natriumperoxyd auf und führt die Bestimmung im alkalischen Filtrat durch. Mangan scheidet man durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd ab, größere Mengen Chrom und Wolfram stören. Brennbare Teile wie Graphit, Schwefel u. ä. verbrennt man bei nicht über 500° C. — Die Methode ist einfach durchführbar, die Werte stimmen mit den nach Kontrollmethoden erhaltenen gut überein.

H. Kurtenacker

[1] Chem. Listy **49**, 854—857 (1955) [Tschechisch]. Zentrales geolog. Inst. Prag.
[2] Patrovský, V.: Chem. Listy **48**, 622 (1954); vgl. diese Z. **144**, 140 (1955).

Niob, Tantal. B. E. Jaboulay[1] beschreibt eine *einfache Methode zur Trennung von Niob und Tantal.* Wird die salzsaure, wasserstoffperoxydhaltige Lösung dieser beiden Metalle 50—60 min lang nahe zum Sieden erhitzt, so fällt das gesamte Tantal als Tantalsäure aus, während Niob als Peroxyniobsäure in Lösung bleibt. Da die Tantalsäure etwas Niob mitfällt, muß, besonders wenn viel Tantal vorliegt, 1—2mal umgefällt werden. — *Bestimmung von Nb und Ta in Eisenlegierungen.* 0,2 g der Probe schmelzt man im Platintiegel mit 6 g K-Pyrosulfat, kocht den Rückstand ½ Std mit 200 ml H_2O, 1 ml Salzsäure und 1 g Na_2SO_3 und filtriert (Filtrat A, das zur Bestimmung von Spuren Ta + Nb oder zur Bestimmung von Mn usw. verwendet werden kann). Zum Rückstand gibt man 10 ml 20%iges gelbes Schwefelammonium, verdünnt auf 150 ml und erwärmt ½ Std auf 90° C, wobei Sn, W und Mo, aber auch etwas Nb und Ta in Lösung gehen (Filtrat B). Den zweiten Rückstand wäscht man mit heißer 1%iger Salzsäure und Wasser, raucht ihn mit Flußsäure und Schwefelsäure ab, schmelzt mit 4 g Pyrosulfat und behandelt die Schmelze wie oben beschrieben (Filtrat C, wird gegebenenfalls mit Filtrat A vereinigt). Den neuen Rückstand digeriert man nochmals mit Schwefelammonium (Filtrat D). Die vereinigten Filtrate B und D, die das gesamte Zinn und Wolfram, einen Teil des Molybdäns, etwas Tantal, Niob und Eisen enthalten, säuert man mit Salzsäure an, löst 4—5 ml Brom darin, kocht ½ Std und filtriert. Den Rückstand (Nb + Ta) zieht man wieder mit Schwefelammonium aus und gibt die nun rein vorliegenden Säuren des Niobs und Tantals zur Hauptmenge. — Im Nickeltiegel schmelzt man 2 g KOH, läßt etwas abkühlen, gibt die Niederschläge von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 hinzu, erhitzt einige Minuten auf dunkle Rotglut, nimmt nach dem Erkalten mit 100 ml H_2O auf, versetzt mit 15 ml 12 Vol-%igem Wasserstoffperoxyd + 40 ml Salzsäure (D 1,19), verdünnt auf 800 ml, erhitzt nahe zum Sieden und filtriert nach 50 bis 60 min die ausgefallene Tantalsäure ab. Der Niederschlag muß noch 2mal mit KOH aufgeschlossen und wieder ausgefällt werden. Schließlich glüht man bei 1000° C und wägt als Ta_2O_5. Zu den Lösungen, die Nb und Ti enthalten, gibt man 3 g Na_2SO_3, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange, säuert mit 20 Tropfen Salzsäure wieder an und kocht ½ Std, wobei Nb_2O_5 und das meiste TiO_2 ausfallen, die filtriert, gewaschen, geglüht und zusammen gewogen werden. Der Gehalt an TiO_2 wird colorimetrisch nach dem Auflösen in Salzsäure-Wasserstoffperoxyd ermittelt. — Wenn *Zirkonium* anwesend ist, gibt man zur Lösung des Alkaliniobats, -tantalats und -titanats 5 ml Wasserstoffperoxyd und 10 ml Schwefelsäure (D 1,84.) Ist die Lösung nicht klar, wird filtriert, der Rückstand mit Pyrosulfat aufgeschlossen, mit H_2O, Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung zur Hauptmenge gegeben. Dann fällt man mit Na_2SO_3, kocht ½ Std, filtriert, wäscht das ausgeschiedene Nb_2O_5 und Ta_2O_5, trocknet und behandelt sie ein zweites Mal ebenso. In den Filtraten ist das gesamte Zirkon, viel Titan, aber auch etwas Nb und Ta. Man dampft sie auf 100—200 ml ein, filtriert die ausgeschiedene Niob- und Tantalsäure ab, gibt 5 ml Wasserstoffperoxyd hinzu, fällt Zirkonium mit 1 g $(NH_4)_2HPO_4$, erhitzt einige Minuten auf 50—60° C und läßt über Nacht stehen. Dann filtriert man, wäscht und verglüht bei 1000—1100° C zu $4P_2O_5 \cdot 5ZrO_2$, das gewogen wird. — Im Filtrat vom Zirkonium zerstört man mit SO_2 das Wasserstoffperoxyd, neutralisiert mit Ammoniak und erhitzt zum Sieden, wobei Ta, Nb und Ti als Phosphate ausfallen. Man schmelzt sie nach dem Filtrieren mit 0,5 g KOH bei dunkler Rotglut, nimmt mit Wasser und 1 g NH_4Cl auf, kocht 4 Std, filtriert, wäscht mit 1%iger NH_4Cl-Lösung und trocknet (= Nb_2O_5 + Ta_2O_5 + TiO_2). Die vereinigten Rückstände werden mit 2 g KOH geschmolzen und dann weiter wie in Abwesenheit von Zr verarbeitet. G. Denk

[1] Chim. analytique **37**, 198—200 (1955).

B. Sarma und J. Gupta[1] gründen eine *spektrophotometrische Methode zur Tantalbestimmung neben Niob* auf die Reaktion mit *Brenzcatechin* in oxalsaurer Lösung. Der entstehende tiefgelbe Komplex, der auf 1 Ta 1 Mol Brenzcatechin enthält, besitzt bei 395 mμ ein starkes Absorptionsmaximum. Niob, Cl^-, SO_4^{2-} und Oxalat beeinflussen die Ta-Bestimmung nicht, dagegen stören Titan, PO_4^{3-}, F^- und Tartrat. Die Störung durch Titan läßt sich vermindern, wenn man in 1,5—2 n sauren Lösungen arbeitet. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von 10—200 ppm Tantal. — *Ausführung.* Man schmelzt die zu untersuchende Substanz mit der 12fachen Menge $KHSO_4$, extrahiert die erkaltete Schmelze mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung und gibt aliquote Teile in 25 ml-Meßkolben. In jeden Meßkolben gibt man nacheinander 5 ml 10%ige Brenzcatechinlösung, 5 ml 1 n Salzsäure, genügend gesättigte Ammoniumoxalatlösung, die 3 g $KHSO_4$ in 100 ml enthält, und füllt zur Marke auf. Man colorimetriert bei 385 oder 395 mμ gegen eine gleichbehandelte tantalfreie Lösung. Die Eichkurve zeigt, daß das Beersche Gesetz gültig ist. K. Brodersen

Die turbidimetrische Bestimmungsmethode von freiem Schwefel haben F. Burriel-Martí und S. Jiménez-Gómez[2] überarbeitet, um den Einfluß von verschiedenen Stabilisierungsmitteln zu erproben. Es hat sich folgende *Arbeitsweise* am besten bewährt: Man behandelt die zu untersuchende Substanz mit einem Gehalt von etwa 5 mg freiem Schwefel mit 5 ml Pyridin 1 Std lang bei 60° C auf dem Wasserbad und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Anschließend filtriert man und gibt nach dem Abkühlen auf 20° C 1 ml vom Filtrat in 7 ml dest. Wasser. Die entstehende kolloidale Schwefellösung mißt man in einem Colorimeter nach 60 min Wartezeit bei Grünfilter (520 mμ) in 10 mm-Küvetten gegen Wasser. Die Eichkurve stellt man mit einer Schwefel-Testlösung (in Pyridin gelöst) von 0,2 bis 2,2 mg S/ml unter den gleichen Bedingungen auf. Sie erfüllt für den angegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Versuche, die Trübung statt in Wasser in 1-, 0,5- und 0,1%iger Caseinlösung zu erzeugen, zeigten keine wesentlich verbesserte Stabilität der Schwefeltrübung. Ebenso erwiesen sich 0,1- und 0,5%ige Gelatine- bzw. Agar-Agar-Lösung als nicht wesentlich wirksam. H. Pohl

Schwefelwasserstoff. F. Čůta und Z. Burianec[3] beschreiben ein Verfahren zur *Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in Wasserstoff*, bei dem der Schwefelwasserstoff aus dem Gas in sehr verdünnter Jodlösung absorbiert und seine Menge aus der Abnahme des Redoxpotentials der Jodlösung berechnet wird. Bei Anwendung von 10^{-4} n Jodlösung eignet sich das Verfahren zur Bestimmung von 0,5—0,02 mg H_2S/l, mit 10^{-5} n Jodlösung können 0,05—0,003 mg H_2S/l erfaßt werden. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 5%. — *Ausführung.* In Abb. 1 (S. 294) ist die verwendete Apparatur schematisch dargestellt. Das zu analysierende Gasgemenge wird bei *C* mit der Geschwindigkeit 500 ml/Std in die Absorptionsspirale *Z* eingeleitet, wo das Gas durch Tropfen der Jodlösung, die durch *B R* in *Z* eintritt, in einzelne Blasen zerteilt wird. Von der Jodlösung durchläuft 1 Tropfen je Sekunde die Spirale, das sind 84 ml je Stunde. Jede Gasblase braucht etwa 40 sec für den Durchgang durch die Spirale. Diese Zeit genügt zur quantitativen Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch die Jodlösung. Aus der Absorptionsspirale kommt die Jodlösung in die Zelle mit der Meßelektrode *E* und von dort

[1] J. Indian chem. Soc. **32**, 285—290 (1955). Nat. Chem. Labs. of India, Poona-8 (Indien).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 839—844. Faculté Sci. et Conseil supérieur rech. scientif., Madrid (Spanien).

[3] Chem. Listy **49**, 503—509 (1955) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. Prag.

durch die Hebereinrichtung in den Abfluß *O*. Zur Eichung der Apparatur werden H_2S-H_2-Gemische von genau bekanntem H_2S-Gehalt verwendet, deren Herstellung bereits beschrieben wurde[1]. Als Elektroden dienen in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähte, die mit Chrom-Schwefelsäure gereinigt werden. Das Potential von

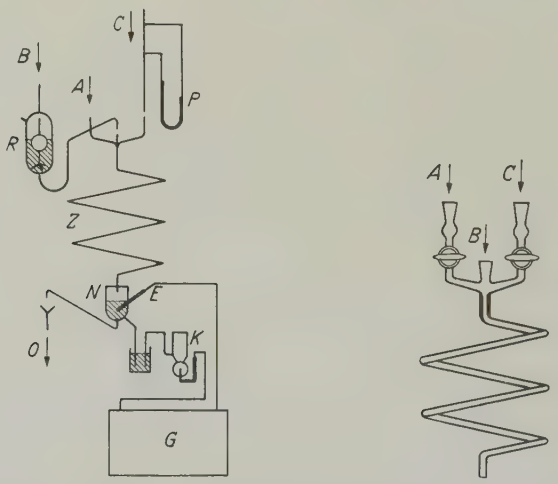


Abb. 1. Apparat zur Schwefelwasserstoffbestimmung nach ČŮTA und BURIANEC. I. Schema der Apparatur. A. Wasserstoffzufuhr, B. Zufluß der Jodlösung, R. Regulator des Jodzuflusses, C. Zufuhr des zu analysierenden Gasgemenges, P. Strömungsmesser, Z. Absorptionsspirale, N. Meßzelle, E. Meßelektrode, K. gesätt. Kalomelelektrode, G. Potentiometer, O. Abfluß. II. Absorptionsspirale

zur H_2S-Bestimmung bereits benutzten Elektroden stellt sich auf die durch die NERNSTsche Gleichung geforderten Werte ein, während bei frischen Elektroden die Potentiale schlecht reproduzierbar sind. Um von vornherein gut reproduzierbare Werte zu erhalten, taucht man die Elektroden vor jeder Messung in 0,01 n salzsaure 0,001 n Jodlösung; in die Lösung wird so viel H_2S eingeleitet, daß etwa zwei Drittel reduziert werden. Man beläßt die Elektroden 15 min in der Jodlösung.

A. KURTENACKER

Sulfat. Die durch Lösungsbestandteile bei der Bestimmung als Bariumsulfat auftretenden Fehler können nach F. NYDAHL und L. A. GUSTAFSSON[2] zum großen Teil ausgeschaltet werden, wenn man die Schwefelsäure vor der Fällung von den anderen Lösungsbestandteilen durch Chromatographie an einer Aluminiumoxydsäule trennt. Aluminiumoxyd hat nach den durchgeführten Versuchen ein starkes und selektives Adsorptionsvermögen für Sulfat. In neutraler Lösung werden Phosphat-Ionen noch stärker adsorbiert als Sulfat-Ionen, in saurer Lösung kehren sich die Verhältnisse aber um, was wahrscheinlich mit der Zunahme an $H_2PO_4^-$- und HSO_4^--Ionen zusammenhängt. Von Bedeutung ist ferner, daß der Verteilungskoeffizient *K* (Verhältnis der Ionenkonzentration im Aluminiumoxyd zu der in der Lösung) mit steigender Verdünnung der Sulfatlösung, besonders in saurer Lösung (HSO_4^--Ionen) stark zunimmt (von 5,2 in 2 m Lösung auf mehr als 250 in 0,25 m Lösung); das Verfahren eignet sich also sehr gut für die Isolierung von Sulfat-

[1] ČŮTA, F., u. Z. BURIANEC: Chem. Listy **49**, 55 (1955); vgl. diese Z. **149**, 208 (1956).

[2] Acta chem. scand (Kopenhagen) **7**, 143—153 (1953). Univ. Uppsala (Schweden).

spuren. Chlorid-, Nitrat- und Perchlorat-Ionen werden viel schwächer adsorbiert als HSO_4-Ionen, sie werden daher im Adsorbens leicht durch HSO_4^- verdrängt. Chromat-Ionen werden mittelstark adsorbiert (K-Werte 17—34 gegenüber 0,7 bzw. 1,4 bei NO_3^- oder Cl^-). Um Chrom von Sulfat zu trennen, reduziert man daher Chromat zweckmäßig zu Cr^{III}-Salz[1]. Hydroxyl-Ion wird von allen Anionen am stärksten adsorbiert. Es verdrängt schon bei p_H 9 —10 alle anderen Anionen. Man kann die Anionen also durch Waschen mit 0,1 m Ammoniak- oder Natriumcarbonatlösung leicht von der Aluminiumoxydsäule entfernen. Kationen werden in saurer Lösung von Aluminiumoxyd nicht adsorbiert. Die maximale Kapazität des Aluminiumoxyds für einwertige Anionen, darunter HSO_4^--Ionen, beträgt ungefähr 0,17 mmol/ml, während zweiwertige Anionen (SO_4^{2-}) nur in der halben Menge aufgenommen werden. — *Ausführung der Sulfatbestimmung.* Das Adsorptionsrohr (120 mm hoch, 11 mm ⌀, darüber erweiterter Ansatz 80 mm hoch, 33 mm ⌀) wird bis zu der Höhe von 10—12 cm mit gewaschenem „Aluminiumoxyd nach Brockmann" gefüllt. Hierauf wäscht man unter schwachem Saugen (Durchflußgeschwindigkeit 10—15 ml/min) mit 50 ml 0,5 m Na_2CO_3-Lösung, alsdann mit 2 × 10 ml Wasser, bringt in die Perchloratform mit 10 ml 1 m $HClO_4$-Lösung, worauf wieder mit 2 × 10 ml Wasser nachgewaschen wird. Die zu untersuchende Lösung wird dann durch die Säule gesaugt. Man wäscht mit 2 × 10 ml 1 m Perchlorsäurelösung und 3 × 5 ml Wasser nach. Die Filtrate werden entfernt. Man eluiert nun die adsorbierten Anionen mit 5 ml 0,5 m Na_2CO_3-Lösung, wäscht mit 6 × 5 ml 0,05 m Na_2CO_3-Lösung und 2 × 10 ml Wasser nach und bestimmt das Sulfat in den vereinigten Lösungen in üblicher Weise als Bariumsulfat. Nach neuerlicher Behandlung mit Perchlorsäurelösung ist die Säule für eine neue Analyse bereit. — Das Verfahren gibt nach den mitgeteilten Analysen in nicht zu stark salz- oder salpetersauren Lösungen sehr genaue Resultate. Als Anwendungsbeispiele werden angeführt die *Sulfatbestimmung in Wasser, Glas, Dolomit, die Schwefelbestimmung in Pflanzenmaterial, sowie in Eisen und Stahl.* Die Vorbereitung der Proben geschieht nach den üblichen Verfahren mit der Abänderung, daß man schließlich nicht salz- sondern perchlorsaure Lösungen herstellt, die wie oben angegeben weiter behandelt werden. A. Kurtenacker

F. Nydahl[2] beschreibt ein Verfahren zu *Schwefelbestimmung im Stahl,* das auf dem von F. Nydahl und L. A. Gustafsson[3] empfohlenen Verfahren der Sulfatbestimmung beruht. Man löst den Stahl oxydierend, trennt die entstandene Schwefelsäure durch Adsorption an Aluminiumoxyd von den störenden Lösungspartnern, eluiert, fällt als Bariumsulfat und wägt. Bei der Stahlanalyse ist häufig mit der Anwesenheit von Chrom zu rechnen, das, wie bekannt, bei der Sulfatbestimmung sowohl in der 6wertigen als auch in der 3wertigen Form störend wirkt. Das beim Lösen des Stahls erhaltene Chromat wird mit dem HSO_4^--Ion auf der Aluminiumoxydsäule zurückgehalten und kann auch durch Waschen mit Salzsäure nicht vollständig entfernt werden. Der verbleibende Rest kommt in das Eluat und muß hier, um Mitfällung zu vermeiden, zu Chrom(III) reduziert werden. Um dieses unschädlich zu machen, wird es an Essigsäure komplex gebunden. Die Fällung der kleinen, in der Stahlanalyse in Betracht kommenden Sulfatmenge mit Bariumchlorid erfolgt nach den Versuchen der Verff. am besten bei Zimmertemperatur, vor dem Filtrieren soll man über Nacht stehen lassen; das Auswaschen erfolgt zweckmäßig mit 0,01 m Ammoniumnitratlösung, die am Filterpapier adsorbiertes Ba-Salz besser entfernt als reines Wasser. Die Resultate sind um etwa 2% zu hoch und werden entsprechend

[1] Näheres vgl. F. Nydahl, Analyt. Chemistry **26**, 580 (1954); vgl. das folgende Referat.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 580—584 (1954).

[3] Acta chem. scand. **7**, 143 (1953); vgl. das vorstehende Referat.

korrigiert. (Im Original ist auch ein genaueres Korrekturverfahren angegeben.) Kleinere Mengen als 1 mg Bariumsulfat fallen nicht mehr vollständig aus; man kann sie aber durch Zugabe einer bekannten Schwefelsäuremenge zur Fällung bringen. — *Ausführung.* Man löst 5 g Stahl in 50 ml konz. Salpetersäure unter portionenweiser Zugabe von insgesamt 10 ml konz. Salzsäure, fügt dann 50 ml 70%ige Perchlorsäure zu und kocht (unter Zugabe von Quarzstückchen), bis HCl und HNO_3 entfernt, der Kohlenstoff vollständig gelöst, das gesamte Chrom oxydiert und die Kieselsäure in leicht filtrierbarer Form abgeschieden ist (Dauer 25—30 min). Nach dem Abkühlen nimmt man mit 50 ml Wasser auf, filtriert 15 min später und wäscht mit 1 : 100 verdünnter Perchlorsäure. Die auf 150—200 ml gebrachte Flüssigkeit saugt man durch die mit 5—10 ml Salzsäure (1 : 20) sauergestellte Aluminiumoxydsäule. Man wäscht mit 50 ml Salzsäure (1 : 20), dann mit 30 ml Wasser, eluiert mit 5 ml 1 m Ammoniaklösung und wäscht mit 40 ml 0,1 m Ammoniaklösung nach. Das Eluat wird nach Neutralisieren gegen Methylorange mit 0,5 ml Salzsäure (1 : 1) im Überschuß versetzt; dann fügt man 1 ml Eisessig, 5 Tr. Perhydrol (zur Reduktion von Dichromat), anschließend unter Rühren 3 ml 0,5 m $BaCl_2$-Lösung rasch zu. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man, spült den Niederschlag mit Wasser von 50° C auf das Filter, wäscht mit warmer 0,01 m NH_4NO_3-Lösung, verascht, glüht und wägt. Vom Resultat werden 2% als Korrektur abgezogen. — Nach den beigegebenen Analysenergebnissen von legierten und nichtlegierten Stählen beträgt die Standardabweichung der Einzelresultate 0,0002—0,0003% S bei Gehalten von 0,01—0,08% S. — Das Verfahren wurde mit Erfolg auch zur *Schwefelbestimmung in Eisenerzen* angewandt. A. Schleicher

Eine colorimetrische Methode der Sulfatbestimmung für Mengen von 0—400 mg SO_4^{--}/l geben J. L. Lambert, S. K. Yasuda und M. P. Grotheer[1] an. Man läßt ebenso wie bei der bereits beschriebenen Fluoridbestimmung[2] ein mit dem Farbstoff Amaranth behandeltes Thoriumborat mit der Bestimmungslösung reagieren. Die Sulfat-Ionen setzen dabei eine äquivalente Farbstoffmenge in Freiheit, die die colorimetrische Bestimmung erlaubt. Störendes Fluorid entfernt man durch Zugabe von La^{3+}-Ionen, störende HCO_3^--Ionen werden mit einem Ionenaustauscher Amberlite IRC-50(H-Form; schwach saurer Harzaustauscher) entfernt, PO_4^{3-}-Ionen stören erst bei Anwesenheit in höheren Konzentrationen als normalerweise im Wasser vorhanden sind. Es stören nicht: Cl^-, J^-, NO_2^-, Mg^{++}, Al^{3+}, Zn^{++}, Na^+, K^+, Ca^{++}, NH_4^+ und Fe^{3+}. — *Ausführung. Colorimetrische Bestimmung*: Man läßt zunächst die Wasserprobe durch eine 26 cm hoch mit dem Austauscher Amberlite IRC-50(H-Form) gefüllte 50 ml-Bürette laufen, wäscht zweimal mit destilliertem Wasser nach und füllt die Probe wiederum in die Bürette bis zur Nullmarke. Man läßt 20 ml auslaufen, gibt dazu 1 ml einer 0,001%igen Lanthan(III)-lösung und 2 Spatelspitzen des Reagenses (siehe unten). Man schüttelt 1 min, filtriert zweimal und colorimetriert bei 521 mμ in 10 mm-Zellen. — *Herstellung des Reagenses.* Zu 1 l einer 0,01 m Thoriumnitratlösung gibt man tropfenweise unter Rühren 1 l einer 0,05 m Natriumtetraboratlösung, läßt absetzen, dekantiert die überstehende Lösung, zentrifugiert zur Entfernung noch vorhandenen Wassers und gibt den erhaltenen Niederschlag zu gleichen Teilen in zwei 250 ml-Zentrifugengläser. Jedes Glas wird 4 mal mit 100 ml Wasser gewaschen und zentrifugiert, zu jedem Glas gibt man dann 100 ml einer 0,2%igen Amaranthlösung und schüttelt 1 min. Jetzt zentrifugiert man den Farbstoffüberschuß ab, wäscht 5 mal mit 100 ml-Portionen Wasser, dann zur Wasserentfernung 3 mal mit 100 ml-Portionen Aceton, erhitzt 30 min auf

[1] Analyt. Chemistry **27**, 800—801, 1835 (1955). State Coll., Manhattan, Kansas.
[2] Lambert, J. L.: Analyt. Chemistry **26**, 558 (1954); vgl. diese Z. **144**, 391 (1955).

60° C und läßt 2 Std bei Zimmertemperatur trocknen. Man siebt und sammelt die durch ein Sieb von 200 mesh ≙ etwa 85 Din gehende Fraktion als Reagens.

K. Brodersen

Zum Nachweis von Natriumdithionit und Rongalit (Formaldehyd-Natriumsulfoxylat) in der Tüpfelanalyse läßt sich nach F. Feigl und L. Hainberger[1] die Reaktion mit *o- oder p-Dinitrobenzol* verwenden. Man versetzt 1—2 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von o- oder p-Dinitrobenzol mit 1 Tropfen konz. Ammoniak und gibt einige Milligramm der festen Probe zu. Dithionit bewirkt sofortige Blauviolett- bzw. Orangefärbung. Rongalit reagiert erst in der Wärme und zwar mit der p-Verbindung viel empfindlicher (Erfassungsgrenze 3 μg) als mit der o-Verbindung. Andere Reduktionsmittel (NH_2OH, N_2H_4, Sn^{II}, Alkalisulfide) stören. Zur sicheren Identifizierung von Rongalit wird zusätzlich der Formaldehyd mit Chromotropsäure nach E. Eegriwe[2] nachgewiesen. 0,02 μg Rongalit sind zu erkennen, wenn man die Probe erhitzt und im Dampfraum mit einem hängenden Reagenstropfen prüft. K. Brodersen

Zur gravimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Tellur im Schwefel verbrennen A. Aaremae und G. O. Assarsson[3] die Probe im Quarzrohr und absorbieren die Verbrennungsgase in 10%iger Kalilauge. Um Alkalisalze, besonders Sulfat zu entfernen, wird die Lösung zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure wieder aufgenommen, filtriert, $AlCl_3$-Lösung dazugegeben (20 Teile Al für 1 Teil Tellur), Aluminiumhydroxyd gefällt, filtriert und in Salzsäure gelöst. Diese Lösung, die das gesamte Tellur enthält, wird mit Hydrazin und SO_2 reduziert. Dabei sollen in 100 ml 7—8 g HCl, 1—1,5 g Hydrazinhydrochlorid und 1—3 g SO_2 vorhanden sein. Es wird einige Minuten gekocht und dann 1 Std auf dem Wasserbad warm gehalten. Wenn weniger als 2 mg Te vorliegen, wird durch einen Mikroplatinfiltertiegel, bei größeren Mengen durch einen Makroplatinfiltertiegel filtriert. Nach dem Waschen mit Wasser und Äthanol wird bei 105° C getrocknet und gewogen. Es wird empfohlen, den Niederschlag wieder in Salpetersäure zu lösen, mit Salzsäure einzudampfen und die Fällung von Tellur zu wiederholen. Selen, welches ebenfalls reduziert wird, kann nach E. Keller[4] bestimmt werden. Kleinere Mengen als 0,1 mg Te in 5 ml können nicht mehr quantitativ gefällt werden. G. Denk

Die Trennung von Schwefel, Selen, Tellur und Polonium durch Anionenaustausch ist nach einer kurzen Mitteilung von Y. Sasaki[5] möglich, wenn Sulfat und komplexe Chloro-Anionen von Selen(IV), Tellur(IV) und Polonium vom Typ MCl_5^- oder MCl_6^{--} vorliegen. Die Probelösung wird hergestellt, indem etwa 4 mg Selen, 6 mg Tellur und etwa 5.10^{-3} μC Polonium durch rauchende Salpetersäure oxydiert werden. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand wird in 1 ml 12 n Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung werden 3 mg Schwefel als Schwefelsäure zugefügt. Diese Lösung wird auf die Säule mit Dowex 1-X 4 (kleiner als 180 mesh, 3,8 cm × 0,6 cm^2) gebracht. Der Austauscher ist zuvor mit 12 n Salzsäure behandelt worden. Beim Passieren der Säule bilden sich deutlich sichtbare gelbgrüne bzw. gelbe, scharfe Bänder des Selens bzw. Tellurs aus. Läßt man nun 12 n Salzsäure durch die Säule mit einer Geschwindigkeit von 0,2 ml/cm^2/min bei Raumtemperatur laufen, so verläßt die Schwefelsäure zuerst die Säule (etwa 2,6 ml),

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 105—109. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasil.).

[2] Diese Z. **110**, 22 (1937).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1155—1156 (1955). Geolog. Survey of Sweden, Stockholm 50 (Schweden).

[4] J. Amer. chem. Soc. **19**, 771 (1897); vgl. auch diese Z. **48**, 639 (1909).

[5] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 89 (1955). Univ. Tokyo (Japan).

während die Selen-Bande sich nur um 1,5 cm bewegt. Das Selen wird dann mit 3,5 ml 6 n Salzsäure und danach das Tellur mit 12 ml 2 n Salzsäure eluiert. Schließlich wird das Polonium durch 1 n Salpetersäure oder Perchlorsäure abgelöst. Die Trennung der vier Elemente ist praktisch vollständig (Elutionskurve im Original). Allerdings muß das Polonium innerhalb von 50 Std eluiert sein, weil nach dieser Zeit Perchlorsäure als Eluant unwirksam ist. Mit 3 n Salpetersäure kann aber auch dann noch das Polonium abgelöst werden. R. KLEMENT

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Literatur. HOUBEN-WEYL: *Methoden der organischen Chemie.* Vierte völlig neu gestaltete Auflage, herausgegeben von E. MÜLLER, unter besonderer Mitwirkung von O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER. *Band II. Analytische Methoden.* XXII, 1070 Seiten mit 252 Abbildungen. Georg Thieme-Verlag. Stuttgart 1953. Preis geb. 139,— DM.

Die dritte vierbändige Auflage des Standardwerkes von HOUBEN-WEYL ist zum Teil vor mehr als 20 Jahren erschienen. Für die neue Auflage ist eine vollständige Umgestaltung des Werkes unter Mitarbeit zahlreicher Forscher aus den Hochschulen und der Industrie geplant. Das Hauptgewicht wird wie bisher auf den chemisch-präparativen Methoden liegen, für deren Behandlung etwa 13 Bände vorgesehen sind. Der 1. Band soll allgemeine Arbeitsmethoden enthalten. In dem vorliegenden stattlichen 2. Band sind die organisch-analytischen Methoden übersichtlich derart zusammengefaßt, daß der Band ein selbständiges Werk der organisch-chemischen Analyse bildet. Das Stoffgebiet ist in 2 Teile geteilt. Im ersten Teil behandeln H. ROTH, G. BÄHR, F. HEIN, A. HORNIG und F. ZINNEKE die gesamte Elementaranalyse so ausführlich, daß der Chemiker unmittelbar nach den gegebenen Vorschriften arbeiten kann. Es folgt die von zahlreichen Fachleuten (H. ROTH, F. ARNDT, R. CRIEGEE, B. EISTERT, H. HENECKA, I. HENNIG, E. HEUSER, E. VAN HULLE, J. JANECKE, P. KURTZ, H. MEERWEIN, M. QUAEDVLIEG, A. SCHÖBERL, K. TETTWEILER, A. WAGNER) bearbeitete Analytik der wichtigsten funktionellen Atomgruppen und Verbindungsklassen, bei der wegen Fehlens einschlägiger Buchliteratur besonderer Wert auf eine den neuesten Stand dieses Gebietes berücksichtigende Darstellung gelegt wurde. Die Methoden zur Bestimmung weniger wichtiger Verbindungsklassen sowie gewisse spezielle analytische Methoden sollen im präparativen Teil des Gesamtwerkes gebracht werden. In dem zweiten Teil des vorliegenden Bandes sind die gasvolumetrischen und gasanalytischen Methoden (H. KIENITZ), die Methoden zur Bestimmung der Schmelz- und Gefriertemperatur, der Siede- und Kondensationstemperatur (H. KIENITZ), die thermische (H. RHEINBOLDT), chromatographische Analyse (TH. WIELAND, F. TURBA) und die Analyse von Lösungsmittelgemischen (H. PERSIEL) beschrieben. Ein ausführliches Autoren- und Sachregister beschließt den Band. Zahlreiche Literaturzitate, die bis zum Jahre 1952 reichen, erleichtern das Auffinden der Originalarbeiten. Das umfassende, von ausgezeichneten Fachleuten bearbeitete Werk wird jedem unentbehrlich sein, der organisch-analytische Untersuchungen durchzuführen hat.

J. MITCHELL jr., I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER und A. WEISSBERGER: *Organic Analysis.* II. Band. VIII, 372 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1533. Preis $ 8,50.

Im Rahmen des groß angelegten Sammelwerkes „Organic Analysis" liegt nun der II. Band vor[1], der folgende Abschnitte umfaßt: A. STEYERMARK: *Mikro-*

[1] Besprechung des I. Bandes, vgl. diese Z. 144, 431 (1955).

bestimmung von Carboxylgruppen (Neutralisationsäquivalent); R. T. Hall und W. E. Shaefer: *Bestimmung von Estern*; W. W. Becker und W. E. Shaefer: *Bestimmung von Nitro-, Nitroso- und Nitratgruppen*; T. Higuchi: *Anwendungen von Lithiumaluminiumhydrid in der organischen Analyse*; D. Cooke: *Coulometrische Methoden*; Ph. J. Elving, *Anwendung der Polarographie in der organischen Analyse*; T. S. Lee: *Methoden, die auf der Reaktionsgeschwindigkeit beruhen*; W. J. Mader: *Phasenlöslichkeitsanalyse* (Anwendung genauer Löslichkeitsbestimmungen zur Reinheitsprüfungen von Stoffen); J. R. Weisiger: *Gegenstromverteilung*. Den Abschluß bildet ein ausführliches Sachregister für den I. und II. Band. — Da die Autoren der einzelnen Kapitel reiche Spezialerfahrung besitzen und häufig an der Entwicklung der von ihnen beschriebenen Methoden mitbeteiligt waren, besitzen ihre Beiträge einen besonderen Wert. Der II. Band enthält ebenso wie der I. Band zahlreiche Literaturhinweise, die ein Studium der Originalarbeiten erleichtern.

Holleman-Richter: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 31. und 32. durchgesehene und verbesserte Auflage. XII, 564 Seiten mit 107 Abb. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954. Preis Ganzleinen 28,— DM.

Die zahlreichen rasch aufeinanderfolgenden Auflagen des sehr bekannten Werkes beweisen den hohen Wert des Lehrbuches, das nun schon seit vielen Jahren den persönlichen Stempel seines Herausgebers Fr. Richter trägt[1]. In dem Vorwort zur vorliegenden Auflage wird des Begründers des Lehrbuches, A. F. Holleman, gedacht, der am 11. 8. 1953 im hohen Alter von 94 Jahren gestorben ist.

A. Kurtenacker

Veraschung organischer Substanzen auf nassem Wege. J. Pien[2] berichtet über eine verkleinerte Ausführungsform seines bereits früher beschriebenen Apparates zur Mineralisierung organischer Substanzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure[3]. Die für Halbmikroanalysen mit Einwaagen von einigen Zehntel Gramm bis 1 g bestimmte Apparatur, die in der Originalarbeit abgebildet ist, besitzt einen Zersetzungskolben von 100 ml Inhalt und ist im übrigen ebenso aufgebaut wie die größere Ausführungsform. Bei der Halbmikrobestimmung kommt man mit wesentlich kürzeren Aufschlußzeiten aus als bei der Makrobestimmung (20—30 min gegenüber 30—120 min). A. Kurtenacker

Kohlenstoff, Wasserstoff. J. Körbl[4, 5] schlägt als *neuen Katalysator in der organischen Elementaranalyse das thermische Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat* vor. Das aus $KMnO_4$ und $AgNO_3$ gewonnene Silberpermanganat bildet nach dem Umkristallisieren aus Wasser dunkle metallglänzende Kristalle, die sich in der Wärme (bei etwa 500° C) unter Abspaltung von Sauerstoff und Bildung von MnO_2 sowie metallischem Silber zersetzen. Für die Zwecke der Elementaranalyse erhitzt man das feste $AgMnO_4$ in Mengen zu etwa 2 g im Proberohr, bis die Zersetzung beginnt. Das Reaktionsprodukt hat ein etwa 4mal so großes Volumen wie das Ausgangsmaterial. $AgMnO_4$ und das Zersetzungsprodukt sind sehr wirksame Katalysatoren. In Anwesenheit eines Sauerstoffüberschusses werden beim Überleiten über das schwach erwärmte Zersetzungsprodukt CO zu CO_2, NH_3 zu Stickoxyden, SO_2 zu Sulfat oxydiert. — *Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff*

[1] Vgl. die Besprechung der 27./28. Aufl., diese Z. **134**, 365 (1951/52).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 420—421 (1955).

[3] Pien, J.: Ann. Falsificat. Fraudes **47**, 266 (1954); vgl. diese Z. **147**, 147 (1955).

[4] Chem. Listy **49**, 858—861 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 948—952 (1955). Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag.

[5] Chem. Listy **49**, 862—868 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 953—961 (1955).

in organischen Substanzen[1]. Schwefeldioxyd und Halogene werden vom Katalysator im Verbrennungsrohr quantitativ zurückgehalten. Zur Absorption der Stickoxyde dient ein mit dem Zersetzungsprodukt beschicktes Absorptionsgefäß, das man zwischen die Absorptionsgefäße für Wasser und CO_2 einschaltet. — Die Verbrennung wird in der etwas modifizierten PREGL-Apparatur durchgeführt. Man legt in das verjüngte Ende des Verbrennungsrohres (45 cm lang, 1 cm ∅) einen 1 mm-Silberdraht ein, anschließend kommt eine 5 cm-Schicht von Silberwolle, die durch eine kleine Menge von geglühtem Asbest festgehalten wird. Weitere 15 cm des Verbrennungsrohres werden mit der Kontaktmasse (aus 4 g $AgMnO_4$) gefüllt. Das so beschickte Verbrennungsrohr legt man zunächst beiderseits offen in den Ofen ein, erhitzt 10 min auf 450° C und führt hierauf einen Asbestpfropfen zur Befestigung der Katalysatorschicht ein. Nach Anschließen der Sauerstoffzuführung und des Trockenrohres heizt man die Katalysatorschicht auf 450° C, leitet etwa 250 ml Sauerstoff durch den Apparat, verbindet mit den Absorptionsgefäßen, führt die Probe (15 mg) ein und verbrennt wie üblich. Bei schwefel- und halogenhaltigen Proben muß die Katalysatorschicht nach etwa 100 Analysen ausgewechselt werden. An über 40 Verbindungen, die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff in verschiedener Bindung (in Aminen, im heterocyclischen Kern, in Nitrogruppen usw.) sowie Schwefel enthielten, zeigt der Verf. die Brauchbarkeit seiner Methodik. Die Fehler liegen für C und H meist unter 0,1% und erreichen nur in Ausnahmefällen 0,2—0,3%. H. KURTENACKER

Zur Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff empfiehlt J. KÖRBL[2] *offene Absorptionsröhrchen* an Stelle der bisher üblichen Absorptionsröhren, die verhältnismäßig schwer sind, sich schlecht reinigen lassen und leicht zerbrechen. Die neuen Absorptionsröhren sind den bekannten Absorptionsgefäßen nach PREGL für die Mikroelementaranalyse nachgebildet. Das Röhrchen für Wasser stellt man aus einem dünnwandigen, einseitig zugeschmolzenen Glasrohr von 10 mm ∅ her, das auf den Durchmesser des Ansatzes der Verbrennungsrohre ausgezogen ist und eine capillare Verengung von 0,2—0,6 mm aufweist (vgl. Abb. 1 *A*); man führt einen Wattebausch ein, auf den eine Schicht Anhydron von etwa 6 cm Länge und dann wieder ein Wattebausch folgen. Das Rohrende wird wie an der anderen Seite verengt. Dies ist in einer Entfernung von 1,5—2 cm von der Watte ohne weiteres möglich. Vor Gebrauch schneidet man in einer Entfernung

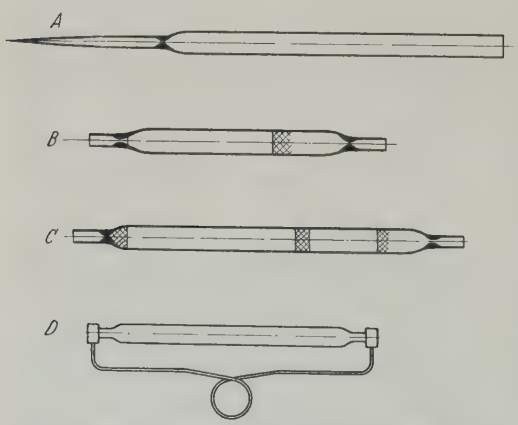


Abb. 1. Absorptionsröhrchen nach KÖRBL. *A* Einseitig zugeschmolzenes Röhrchen, *B* Absorptionsröhrchen für Wasser *C* Absorptionsröhrchen für CO_2, *D* Röhrchen mit federndem Verschluß

[1] Chem. Listy **49**, 862—868 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 953—961 (1955).

[2] Chem. Listy **49**, 929—931 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag.

von 1 mm von den capillaren Verengungen entfernt die zugeschmolzenen Enden ab (vgl. Abb. 1 *B*). Das Absorptionsröhrchen für Kohlendioxyd wird ähnlich hergestellt, doch wird eine 7 cm-Schicht von Natron-Asbest und eine 3 cm-Schicht von Anhydron eingefüllt; zwischen beide Schichten fügt man einen etwas größeren Wattebausch ein (vgl. Abb. 1 *C*). Die fertigen Röhren werden vor und nach der Analyse durch federnde Verschlüsse mit Gummieinlagen (Abb. 1 *D*) gegen Diffusion geschützt. Man wägt ohne die Federhalter. H. Freytag

Stickstoff. *Als Indicator zur Feststellung der alkalischen Reaktion bei* Kjeldahl-*Bestimmungen* eignet sich nach L. S. Malowan[1] *Alizarin*, das in konz. Schwefelsäure blaßgelb, in Lösungen von $p_H > 10$ intensiv blauviolett gefärbt ist. Man versetzt die Lösung nach dem Kjeldahl-Aufschluß mit etwa 10 mg Alizarinpulver, macht alkalisch und destilliert. Die Farbe ist auch neben großen Mengen Eisenhydroxyd sichtbar und verschwindet während der Destillationsdauer nicht.

A. Kurtenacker

I. H. Sher[2] schlägt einen neuen *Mischindicator* für die Titration von Ammoniak in borsaurer Lösung mit Standard-Mineralsäure bei der *Mikrostickstoffbestimmung nach* Kjeldahl vor, da sich die bisher empfohlenen Indicatoren nicht genügend bewährt haben. Der neue Indicator besteht aus einem Gemisch von Bromkresolgrün, „New Coccine[3]" und p-Nitrophenol. Er ist in alkalischer Lösung ($p_H > 7{,}6$) grün gefärbt, wird etwa 0,5 ml vor dem Titrationsende mit 0,014 n Salzsäure (p_H 5,7) blau, im Äquivalenzpunkt (p_H 4,6) grau und mit dem ersten Säureüberschuß ($p_H < 4{,}4$) gelb. Man titriert auf die graue Farbe. — *Herstellung.* In einem 250 ml-Meßkolben löst man 350 mg Bromkresolgrün in 10 ml Äthanol, fügt 1 ml 0,5 n Natronlauge, etwa 200 ml Wasser, 22,1 ml 1%ige wäßrige Lösung von New Coccine und eine Lösung von 750 mg p-Nitrophenol in wenigen Milliliter Äthanol zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Einige Tropfen des Indicators müssen in Acetat- oder Phthalatpuffer von p_H 4,6 hellgraue Farbe zeigen. Wenn dies nicht der Fall ist, korrigiert man durch Zugabe von etwas Coccine- oder Bromkresolgrünlösung. — Zur Verwendung bei der Kjeldahl-Bestimmung mischt man 15 ml Mischindicator mite iner Lösung von 40 g Borsäure und verdünnt mit Wasser auf 2 Liter. Bei jeder Titration werden 5 ml dieser Lösung auf 25 ml Titrationsvolumen angewendet.

R. Helmers

V. Klingmüller, G. J. Erdmann-Müller, J.-G. Rausch-Stroomann und G. Brune[4] beschreiben die von V. Klingmüller[5] entwickelte Modifikation des *Destillierapparates nach* Parnas von neuem und weisen darauf hin, daß der Apparat außer für die *Mikrostickstoffbestimmung nach* Kjeldahl und die *Bestimmung von Ammoniak in biologischem Material* auch zur Schnellbestimmung verschiedener wasserdampfflüchtiger Stoffe dienen kann. Als Beispiele werden angeführt die *Bestimmung von Aceton und β-Oxybuttersäure in biologischem Material* nach O. Eichler und H. Hindemith[6], die *Bestimmungen von flüchtigen Fettsäuren und von Mandelsäure.* Die Bestimmungsmethoden für Aceton und flüchtige Fettsäuren sind genau beschrieben. A. Kurtenacker

---

[1] Chemist-Analyst **44**, 75 (1955). Univ. Panama City, Panama.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 831—832 (1955). Mount Sinai Hosp., New York (USA).

[3] Lieferfirma Ansco, Binghampton, N. Y., oder Handlungen für photogr. Bedarf.

[4] Arzneimittel-Forsch. **5**, 105—109 (1955). Univ. Hamburg u. mediz. Univ.-klinik Hamburg-Eppendorf.

[5] Diese Z. **131**, 17 (1950).

[6] Biochem. Z. **314**, 73 (1942/43).

Zur Stickstoffbestimmung nach der KJELDAHL-*Methode ohne Destillation* bewerkstelligen C. I. ADAMS und G. H. SPAULDING[1] den Aufschluß der organischen Substanz unter Verwendung von selenhaltigem Katalysator. Um Störungen bei der folgenden Ammoniakbestimmung nach dem Formaldehydverfahren zu vermeiden, wird das Selen mit schwefliger Säure ausgefällt. — *Ausführung.* 0,5 g des in eine Papierkapsel eingewogenen Analysenmaterials bringt man in einen 100 ml-Kjeldahl-Kolben, gibt 7,5 g Kaliumsulfat, eine „selenised granule Hengar Co" und 12,5 ml konz. Schwefelsäure zu und erwärmt bis zur Bildung einer klaren Lösung. Nach dem Abkühlen fügt man vorsichtig unter Umschwenken 50 ml Wasser zu, erhitzt nach Zugabe von 1 ml schwefliger Säure 30 min lang zum Sieden, führt die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben über und ergänzt mit Wasser bis zur Marke. 50 ml dieser Verdünnung stellt man mit Hilfe eines FISHER-Titrimeters in einem 100 ml-Becherglas mit 8 n Natronlauge auf p_H 5 ein und bringt dann den p_H-Wert durch Zusatz von 0,2 n Natronlauge auf 6,8. Nun setzt man 12 ml gegen Phenolphthalein neutralisierte Formaldehydlösung zu, wobei der p_H-Wert innerhalb von 10 min wieder auf 4,4 zurückgeht. Schließlich wird mit 0,2 n Natronlauge auf p_H 9 zurücktitriert. Die hierbei unter Berücksichtigung einer Blindtitration verbrauchten Milliliter 0,2 n Natronlauge sind äquivalent dem Stickstoffgehalt. K. SÖLLNER

KJELDAHL-*Aufschlüsse im zugeschmolzenen Rohr.* B. W. GRUNBAUM, P. L. KIRK, L. G. GREEN und C. W. KOCH[2] stellten in neuen sorgfältigen Untersuchungen[3] fest, daß etwaige Ammoniakverluste bei diesem Verfahren auf die Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff zurückzuführen sind. Die Oxydation vollzieht sich in der Gasphase in dem zugeschmolzenen Rohr durch Sauerstoff oder Schwefeltrioxyd. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist bei Temperaturen unter 470° C klein, über 470° C wird sie merklich und steigt mit zunehmender Temperatur rasch an. Bei 600° C ist die Oxydation des Ammoniaks während 0,5stündiger Digestionszeit nahezu vollständig. — Bei den Analysen ist eine halbstündige Digestionszeit mehr als ausreichend zur Zerstörung der organischen Substanz. Die Dauer soll wegen der Oxydationsgefahr nicht verlängert werden. Anwesenheit geringer Mengen Wasser im Dampfraum setzt die Oxydationsgeschwindigkeit des Ammoniaks herab. Man kann daher nach Zusatz von wenig Wasser auch bei höheren Temperaturen als 470° C aufschließen ohne Ammoniakverluste befürchten zu müssen. Das Aufschlußverfahren in der zugeschmolzenen Capillare eignet sich für leicht und schwer zersetzliche Verbindungen. Eine Ausnahme bilden gewisse Verbindungen mit quaternärem Stickstoff, für die viel zu niedrige Resultate erhalten werden, während dieselben Verbindungen bei der üblichen KJELDAHL-Methode gute Werte liefern. Die Ursache dieser Differenzen soll noch untersucht werden. H. KURTENACKER

G.-M. SCHWAB und S. CARAMANOS[4] haben neue Versuche[5] zur *Aufklärung der bei der Kjeldahlisierung stattfindenden Reaktionen* mit Anilin als Versuchssubstanz durchgeführt. Die Versuche ergaben, daß Anilin zunächst zu Sulfanilsäure sulfoniert wird, die dann aber größtenteils wieder unter Rückbildung von Anilin der Hydrolyse

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1003—1004 (1955). Morgan State College, Baltimore, Md.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 384—388 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[3] Frühere Untersuchungen vgl. L. M. WHITE und M. C. LONG, Analyt. Chemistry **23**, 363 (1951); B. W. GRUNBAUM, F. L. SHAFFER und P. L. KIRK, Analyt. Chemistry **24**, 1487 (1952); P. R. W. BAKER, Analyst (London) **78**, 500 (1953); vgl. diese Z. **135**, 450 (1952); **140**, 297 (1953); **146**, 39 (1955).

[4] Mh. Chem. (Wien) **86**, 341—347 (1955). Univ. München.

[5] Frühere Versuche vgl. SCHWAB, G.-M. und E. SCHWAB-AGALLIDIS, Angew. Chem. **65**, 418 (1953); vgl. diese Z. **146**, 39 (1955).

anheimfällt. Aus dem sich einstellenden vorgelagerten Gleichgewicht wird jeweils ein kleiner Teil über eine Reihe von sulfonierten Kettenmolekülen schließlich zu CO_2 und Wasser oxydiert. Die Zwischenprodukte sind nach chromatographischen Versuchen mit denen der Anilinschwarzbildung verwandt. Die beim Verdünnen der KJELDAHL-Lösung mit Wasser ausfallenden Polymerisationsprodukte der Zwischenprodukte sind nach der durchgeführten Elementaranalyse wahrscheinlich sulfonierte Oxyemeraldine. A. KURTENACKER

Zur Mikrobestimmung von Phosphor in organischen Stoffen schließen J. D. BURTON und J. P. RILEY[1] den Untersuchungsstoff mittels Natriumperoxyds in einer PARR-Bombe auf und bestimmen das entstehende Phosphat mit der Molybdänblaumethode photometrisch. — *Ausführung.* Man wägt 0,05 g Zucker-Nitratgemisch (1 Teil Saccharose, 3 Teile Kaliumnitrat) und 0,25 g Natriumperoxyd ab, mischt sorgfältig (bei C-P-Bindungen wird die dreifache Menge genommen), schüttet $^1/_3$ der Mischung in eine 4 ml-PARR-Bombe und gibt die zu analysierende Substanz hinzu (äquivalent 0,100—0,250 mg Phosphor). Nach Zufügen des Restes des Aufschlußmittels wird die Bombe verschlossen und der Inhalt gut gemischt. Die Bombe wird auf einem Mikrobrenner erhitzt und nach der Detonation das Erhitzen noch 1 min fortgeführt. Der Inhalt der Bombe wird, nachdem er zunächst unter der Wasserleitung abgekühlt wurde, durch Spülen mit heißem dest. Wasser in eine Quarzschale übergeführt, in der sich 9 ml 2%ige Schwefelsäure befinden. Zur Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird ein Stück platiniertes Platinblech in die Schale gegeben. Dann wird die Schale 15—30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Der Inhalt der Schale wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit n Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion titriert. Durch Zugabe eines Tropfens 2%iger Schwefelsäure wird die Lösung wieder schwach sauer gemacht, in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und bis zur Marke aufgefüllt. Je nach Phosphatgehalt werden nun 10, 15 oder 20 ml davon in einen 25 ml-Meßkolben gegeben und mit 0,75 ml 10%iger Schwefelsäure und 1 ml 1,3%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach 5 min werden 2,5 ml Metol-Sulfitreagens hinzugefügt und auf 25 ml aufgefüllt. (*Reagens.* 2,5 g p-Methylaminophenolsulfat werden in einer Lösung von 10 g $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ in 400 ml Wasser gelöst, weitere 40 g Natriumsulfit zugegeben, auf 500 ml verdünnt und filtriert.) Die Extinktion der Lösung wird nach 90 min bei 820 mμ und einer Schichtdicke von 1 cm gemessen (Unicam SP. 500). Als Vergleichslösung werden dieselben Reagentien ohne Untersuchungssubstanz benutzt. Die Auswertung geschieht nach der Formel: Menge Phosphor (ppm.) = Extinktion/0,1192 oder mit Hilfe einer Eichkurve. Durch die Anwesenheit von Natriumsulfat entsteht ein Salzfehler, der durch folgende empirische Korrekturwerte ausgeglichen werden kann:

Abpipettierte Menge (ml)	10	15	20
F bei 0,25 g Na_2O_2	1,006	1,009	1,012
F bei 0,75 g Na_2O_2	1,019	1,027	1,037

Die Genauigkeit der Methode liegt bei 0,5%. Arsenat, Silicat und Germanat stören. Um Verunreinigungen durch Kieselsäure zu vermeiden, werden alle benutzten Glasgefäße über Nacht mit einem Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch (1 + 1) behandelt und dann gründlich gewaschen. H.-F. KURANDT

Bei der Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn in organischen Substanzen benutzt P. F. WYATT[2] Diäthylammoniumdiäthyl-dithiocarbaminat (I) zur Abtrennung dieser drei Elemente von störenden Metallen. Aus saurer Lösung (1 bis

[1] Analyst (London) **80**, 391—395 (1955). Univ. Liverpool (England).

[2] Analyst (London) **80**, 368—379 (1955). Imper. Chem. Ind., Ltd., Manchester.

10 n) extrahiert I in Chloroform quantitativ As^{3+}, Sb^{3+} und Sn^{++}, dazu von störenden Metallen Kupfer und Wismut. Um auch diese auszuschalten, extrahiert man vorher mit I, solange vom oxydierenden Aufschluß her As, Sb und Sn noch in ihren höheren Wertigkeitsstufen vorliegen, da sie dann zum Unterschied von Cu und Bi nicht extrahierbar sind. Zuletzt bestimmt man As, Sb und Sn nach bekannten Methoden. — *Ausführung.* Man zersetzt bis zu 5 g organisches Material mit konz. Schwefelsäure (4—8 ml) und Salpetersäure nach N. Strafford, P. F. Wyatt und F. G. Kershaw[1], kocht die Stickstoffoxyde zweimal mit 5—10 ml Wasser aus, verdünnt mit 15 ml Wasser, kocht nochmals 2—3 min, kühlt, filtriert, fügt 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd hinzu, verdünnt auf etwa 40 ml und schüttelt zuerst 30 sec mit 10 ml, dann 20 sec mit 5 ml 1%iger I-Lösung in Chloroform, schließlich 5 sec mit 5 ml reinem Chloroform durch, wobei Cu und Bi in die organische Schicht übergehen. Die Extrakte verwirft man. Die saure wäßrige Lösung versetzt man noch einmal mit 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, läßt 15 min leicht sieden, zerstört die letzten Reste Peroxyd mit Bromwasser, kocht den Bromüberschuß fort, gibt 2 ml 10%ige Thioglykolsäurelösung hinzu, läßt 15 min stehen, kühlt ab und versetzt noch mit 1 ml einer Lösung von 15 g Kaliumjodid und 2,5 g Ascorbinsäure in 100 ml Wasser. Dadurch werden As, Sb und Sn zu den niedrigen Wertigkeitsstufen reduziert. — Zur Extraktion der 3 Elemente schüttelt man mit je 10 ml 10%iger I-Lösung in Chloroform das erste Mal 40, das zweite Mal 30 sec, dazwischen und am Schluß mit 5 ml reinem Chloroform durch. Hatte die zu untersuchende Substanz Phosphat enthalten (welches die Arsenbestimmung stören würde), so entfernt man die letzten Phosphorsäurereste aus dem Chloroformextrakt, indem man ihn 5 sec mit 10 ml n Schwefelsäure ausschüttelt. Zuletzt fügt man zu der Chloroformlösung 5 ml Wasser und kocht vorsichtig das Chloroform weg. Die zurückbleibende wäßrige I-Lösung enthält alles As, Sb und Sn. I zerstört man je nach der anzuwendenden Bestimmungsmethode für As, Sb und Sn auf eine der folgenden Weisen. A. Man versetzt mit 8 ml 10 n Schwefelsäure und 1 ml konz. Salpetersäure und kocht, bis die Lösung (nötigenfalls unter Nachgeben von Salpetersäure) klar und farblos geworden ist, kocht zweimal mit Wasser aus und verdünnt mit 15 ml Wasser. B. Man erhitzt mit 5 ml 10 n Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln, fügt 0,5 g Ammoniumsulfat hinzu, erhitzt weiter und verdünnt schließlich mit 5—10 ml Wasser, kocht auf und kühlt. C. Man versetzt mit 10 ml 5 n Salzsäure und erwärmt 15 min auf dem Dampfbad, fügt 15 ml gesättigtes Bromwasser hinzu und erwärmt wieder 15 min, wobei man bei vorzeitiger Entfärbung weiteres Bromwasser dazugibt. Zuletzt kocht man den Bromüberschuß fort. — *Arsenbestimmung.* Man verwendet für As_2O_3-Mengen von 50—200 μg die nach B erhaltene Lösung, welche As^{3+}, Sb^{3+} und Sn^{4+} enthält, und benutzt die Bromat-Mikrotitration mit 1-Naphthoflavon als Indicator nach G. W. C. Milner und W. R. Nall[2]. Antimon wird hierbei miterfaßt. Man vertreibt daher in einem aliquoten Teil der nach B erhaltenen Lösung das As durch Auskochen mit konz. Salzsäure und titriert danach das Sb allein. As ergibt sich dann aus der Differenz. — Will man As in einer nach A gewonnenen Lösung bestimmen, dann muß man vorher As^{V} und Sb^{V} mit schwefliger Säure reduzieren. — Für As_2O_3-Mengen von 0—10 und 10—100 μg benutzt man am besten die Arsenmolybdat-Hydrazinmethode von H. J. Morris und H. O. Calvery[3] bzw. von J. A. Sultzaberger[4], wobei man von einer nach B gewonnenen Lösung ausgeht. Verwendet man aber eine nach C erhaltene Lösung, so vertreibt man aus ihr vorher die Salzsäure durch Kochen mit Schwefelsäure und

[1] Analyst (London) **70**, 232 (1945).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 420 (1952); vgl. diese Z. **140**, 390 (1953).
[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 447 (1937); vgl. diese Z. **117**, 461 (1939).
[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 408 (1943).

Salpetersäure bis zum Rauchen. — *Antimonbestimmung.* Sb-Mengen von 50—250 μg kann man colorimetrisch als Jodantimonit nach E. W. McCHESNEY[1] mit einer Lösung nach A oder durch Titration mit Bromatlösung (vgl. As-Bestimmung) ermitteln. Im Bereich von 0—35 μg extrahiert man besser $SbCl_5$ mit Isopropyläther und bestimmt es absorptiometrisch mit Rhodamin B nach F. N. WARD und H. W. LAKIN[2], wobei man von einer nach C bereiteten Lösung ausgeht. — *Zinnbestimmung.* 0—500 μg Sn kann man in einer nach C hergestellten Lösung durch Umsetzung von Sn^{4+} mit 8-Oxychinolin, Extraktion mit Chloroform und Absorptionsmessung bei 385 mμ nach C. H. R. GENTRY und L. G. SHERRINGTON[3] oder in Mengen von 0—250 μg turbidimetrisch mit 4-Oxy-3-nitrophenylarsonsäure nach P. KARSTEN, H. L. KIES und J. J. WALRAVEN[4] sowie M. JEAN[5] bestimmen. F. NEUMANN

Schwefel. *Zur Bestimmung von Schwefelspuren in organischen Verbindungen* beschreiben J. A. HURDY und R. D. MAIR[6] ein Verfahren, das eine Verbesserung der Verbrennungsmethode von H. N. WILSON und H. T. STRAW[7] darstellt. Die bei der Verbrennung entstandene Schwefelsäure wird mittels der empfindlichen differentiellen Leitfähigkeitsmethode von J. A. POLSKY[8] erfaßt. Das beschriebene Verfahren dient hauptsächlich zur Untersuchung von *Terpenkohlenwasserstoffen* mit Siedepunkten zwischen 80 und 200° C und gestattet, Schwefelgehalte von 1 bis 100 ppm. (Teile je Million) auf 1—2 ppm. genau zu erfassen. Das vertikal stehende Verbrennungsrohr aus Quarzglas (35,6 cm lang, 2,5 cm im ⌀) kann durch Nichromheizung auf 800—850° C erhitzt werden. An seinem oberen Ende ist das Rohr mit Kugelschliff mit der Luftzuleitung und dem Auslaufrohr der 50 ml-Bürette verbunden, die die zu untersuchende Substanz enthält. In das Verbrennungsrohr kommen am unteren verjüngten Ende einige Quarzstückchen, darüber befindet sich eine 20 cm hohe Katalysatorschicht, die wieder von einer 5 cm hohen Schicht von Quarzstückchen gefolgt ist. Zur Herstellung des Katalysators erhitzt man 100 g Vanadiumpentoxyd mit 500 ml Wasser und 200 g Oxalsäure, bis eine klare blaue Lösung entsteht, in die man 900 g poröse Aluminiumoxydkörner (6—8 mesh, T-71, Aluminium Co. of America) einträgt. Nach gutem Mischen gießt man den Überschuß der Lösung ab, trocknet das Produkt, erhitzt es 12 Std auf 450° C und entfernt schließlich in einem 8—10 mesh-Sieb die zu kleinen Teilchen. An seinem unteren Ende ist das Verbrennungsrohr mit dem Absorptionssystem verbunden, das aus 3 hintereinandergeschalteten Frittenwaschflaschen besteht, von denen jede mit 25 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung beschickt ist. Auch die zugeführte Luft passiert 3 Waschflaschen, die hier je 25 ml 10%ige Wasserstoffperoxydlösung enthalten. Die Luft wird mittels Aspirators mit der Geschwindigkeit von 8 l/min durch den Apparat gesaugt. — Zur Durchführung der Verbrennung läßt man die Probe mit solcher Geschwindigkeit in das auf 850° C geheizte Verbrennungsrohr tropfen, daß ruhige und vollständige Verbrennung erfolgt. Bei Proben vom Siedebereich 100—200° C ist dies bei einem Zulauf von 20—30 Tropfen/min der Fall. Wenn eine Probemenge verbrannt ist, die mindestens 50 μg und höchstens 1000 μg Schwefel entspricht, vermindert man die Luftgeschwindigkeit auf 1 l/min und beläßt diesen Luftstrom

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 146 (1946).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1168 (1954); vgl. diese Z. **147**, 376 (1955).
[3] Analyst **75**, 17 (1950); vgl. diese Z. **131**, 361 (1950).
[4] Anal. chim. Acta **7**, 355 (1952); vgl. diese Z. **141**, 144 (1954).
[5] Anal. chim. Acta **8**, 432 (1953); vgl. diese Z. **143**, 462 (1954).
[6] Analyt. Chemistry **27**, 802—805 (1955). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA).
[7] J. Soc. chem. Ind. **69**, 79 (1950).
[8] Analyt. Chemistry **19**, 657 (1947).

noch 20 min. Dann vereinigt man die Absorptionslösungen, taucht eine platiniertes Platinnetz ein, verdampft auf etwa 25 ml und füllt in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. Man mißt nun die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit Tauchelektroden für schlechtleitende Lösungen, fügt 5 ml Bariumchloridlösung (2,54 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ im Liter) zu und wiederholt die Messung. Die Zunahme der Leitfähigkeit ist verkehrt proportional der Sulfatkonzentration unter Berücksichtigung einer von der Anfangselektrolytkonzentration der Lösung abhängigen Korrekturgröße. Man entnimmt diese einer Korrekturkurve, die erhalten wird, indem man 8—125 ml NaCl-Lösung (0,4 g/l) auf 250 ml verdünnt. In 50 ml-Anteilen mißt man die Leitfähigkeit, und zwar einmal direkt, das andere Mal nach $BaCl_2$-Zusatz. Die Differenzen dieser Werte werden gegen die Anfangsleitfähigkeit aufgetragen. Analog werden Messungen mit Schwefelsäurelösungen von bekanntem Gehalt durchgeführt. In den hier gemessenen Leitfähigkeitsdifferenzen addiert man die der Anfangsleitfähigkeit entsprechende Korrektur (aus der Korrekturkurve zu entnehmen), trägt die Ergebnisse gegen den Sulfatgehalt auf und erhält so die korrigierte Sulfateichkurve (die ebenso wie die Korrekturkurve selbst eine Gerade ist). An Hand dieser Eichkurve werden die mit den unbekannten Proben erhaltenen Resultate ausgewertet. Blindproben mit der Peroxydlösung sind ebenfalls durchzuführen und entsprechend zu berücksichtigen. H. Freytag

Y. Tanaka[1] empfiehlt, die Probe zur *Schwefelbestimmung mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr* aufzuschließen und die erhaltene Lösung einzudampfen, um den Salpetersäureüberschuß zu entfernen. Das entstandene *Sulfat-Ion* soll dann nach dem *Bariumchromatverfahren* bestimmt werden, wobei die Titration der in Lösung verbleibenden, dem Sulfat-Ion äquivalenten Menge Chromsäure mit 0,05 n Eisen(II)-sulfatlösung unter Verwendung von Bariumdiphenylaminsulfonat als Indicator erfolgt. Bei Halbmikro- und Mikroanalyse betrugen die maximalen Fehler 0,30% bzw. 0,29%[2]. A. Kurtenacker

Zur mikroanalytischen Schnellbestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen verbrennt W. Schöniger[3] die Probe in einem Stück Filtrierpapier in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben. Nach der Absorption der Verbrennungsprodukte können die Halogene titriert werden. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,3%; leichtflüchtige Substanzen können auf diese Weise nicht analysiert werden. — *Ausführung.* 4—8 mg der Probe rollt man in ein Filtrierpapier ein und hängt dieses an die Öse eines Platindrahtes, der an den Schliffstopfen eines Erlenmeyer-Kolbens angeschmolzen ist. In den Kolben gibt man 10 ml Wasser, 1 ml 2 n Kalilauge und 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd, füllt mit Sauerstoff und entzündet das Papier. Durch kräftiges Schütteln werden die Verbrennungsprodukte in der Flüssigkeit absorbiert. Zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds kocht man, säuert mit 3 ml 2 n Schwefelsäure an und kocht noch 2 min weiter. — Chlor und Brom werden nach F. Vieböck[4] bestimmt. Man neutralisiert die Lösung gegen Methylrot-Methylenblau, setzt 10 ml neutralisierte Quecksilbercyanidlösung hinzu und titriert mit 0,01 n Schwefelsäure die nach $HgOHCN + Cl^- = HgClCN + OH^-$ gebildeten OH^--Ionen. — Für die Bestimmung von Jod nach T. Leipert[5] wird in

[1] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 653—655 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Univ. Kumamoto (Japan).

[2] Man vergleiche dazu die ausführlichen Untersuchungen über die mikrochemische Sulfatbestimmung nach dem Chromatverfahren von W. Geilmann und G. Brettschneider, diese Z. **139**, 412 (1953).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123—129. Sandoz A. G., Basel (Schweiz).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 493 (1932); vgl. diese Z. **99**, 156 (1934).

[5] Biochem. Z. **261**, 436 (1933); vgl. diese Z. **97**, 368 (1934).

den Kolben kein H_2O_2 gegeben. Nach der Verbrennung fügt man 10 ml Brom-Eisessiglösung hinzu, reduziert das überschüssige Brom mit Ameisensäure, versetzt nach 3 min mit 4 ml 2 n Schwefelsäure und titriert nach Zugabe von Kaliumjodid mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung. G. Denk

Zur Bestimmung des Siliciums in leicht hydrolysierbaren siliciumorganischen Verbindungen füllt man nach D. N. Andreev[1] die Einwaage unter Luftabschluß (Abhalten von Feuchtigkeit) in eine Ampulle, die in einem Porzellantiegel mit 95—96%igem Alkohol übergossen wird (Wasser wirkt bei der Hydrolyse allzu kräftig). Die Hydrolyse wird durch Abbrechen des zugeschmolzenen Endes der Ampulle eingeleitet, durch Zerdrücken der Ampulle und Nachgießen von 3—6 ml Wasser oder 20—25%igem NH_3 beendet. Dann dampft man ein, verglüht direkt bei 800—1000° C zu SiO_2 und wägt, gegebenenfalls unter Zusatz von einigen Millilitern H_2SO_4 und HNO_3 (bei größerer Ausscheidung von Kohle). Zur Ermittlung des Gewichts von SiO_2 sind Tiegel-, Ampullen- und Gewicht des Porzellanstabes (mit dem die Ampulle zerdrückt wurde) abzuziehen. Die Ergebnisse sind befriedigend.
A. v. Wilpert

2. Qualitative und quantitative Analyse

Zur qualitativen Analyse organischer Substanzen schlägt Sh. Araki[2] die Auswertung ihrer Massenspektren vor. Die Aufnahme der Spektren wird bei der Massenzahl 12 begonnen. Vier Gruppen mit Untergruppen werden unterschieden, die charakteristische Bruchstücke ergeben, die leicht zu identifizieren sind. Außerdem gibt der Vergleich der Logarithmen der Peakverhältnisse (genannt Pattern-Exponenten) innerhalb einer Gruppe eine Möglichkeit, auf die Anwesenheit einer bestimmten Gruppe zu schließen. In der Arbeit werden die Massenzahlen 12—27 untersucht. Dabei ergibt sich, daß $m/e = 19$ zur Feststellung von Alkoholen besonders geeignet erscheint. Die Pattern-Exponenten von m/e 24—27 sind zur Ermittlung der Struktur geeignet, wenn m/e 25 als Bezugsbasis gewählt wird. Die Unterscheidung von CH_3CH_2— gegenüber CH_3CH= wird ermöglicht durch die Feststellung, ob der diffuse Peak bei m/e 25,1 vorhanden ist oder nicht. J. Rasch

Zum Nachweis reduzierender organischer Stoffe in der Tüpfelanalyse empfehlen F. Feigl und L. Vokač[3] die Farbreaktion mit *o-Dinitrobenzol*. Mit p-Dinitrobenzol treten die gleichen Färbungen auf, jedoch ist die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion nicht so groß. Man verwendet eine gesättigte alkoholische Lösung von o-Dinitrobenzol und gibt zum Nachweis 1 Tropfen der Probelösung mit 1 Tropfen der Reagenslösung und 1 Tropfen 0,5 n Natronlauge zusammen. Nach kurzem Erhitzen (nicht über 1 min) tritt Blau- oder Violettfärbung ein. Die Nachweisgrenzen sind: 2,5 μg *Brenzcatechin*, je 5 μg *Pyrogallol*, *Phenylhydrazinchlorid*, *Glucose*, *l-Sorbose*, *Dextrose* und *Benzoin*, 7 μg *p-Nitrophenylhydrazin*, je 10 μg *Hydrochinon*, *Gerbsäure*, *Ascorbinsäure*, *Lactose* und *Maltose*, 20 μg *Benzoesäurehydrazid* und je 25 μg *Brenzcatechindisulfonsäure* und *Nicotinsäurehydrazid*. Ebenfalls eine Farbreaktion erhält man mit: *2,4-Dinitrophenylhydrazin*, *Phenylhydroxylamin*, *Hydrazobenzol*, *Adrenalin*, *Glycerinaldehyd*, *Arabinose*, *Rhamnose*, *Xylose* und *α-Galacturonsäure*. Aldehyde sind so nicht nachweisbar. K. Brodersen

[1] Ž. prikl. Chim. (J. ang. Chem.) **28**, 641—643 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

[2] Jap. Analyst **4**, 294—299 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Faculty of Engng., Univ. Tokyo.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 101—104. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Bras.).

Reduzierbare organische Substanzen bestimmen R. S. Bottei und N. H. Furman[1] mit *Chrom(II)-chlorid.* Direkt bestimmt werden Anthrachinone, während Nitro-, Nitroso-, Azo- und Acetylenderivate zunächst mit einem Überschuß von Chrom(II)-chlorid versetzt werden, der dann mit Eisenalaun zurücktitriert wird. Die Endpunkte werden potentiometrisch festgestellt. Alle untersuchten Stoffe werden durch Cr^{II} quantitativ reduziert, die Stickstoffverbindungen zu den entsprechenden Aminen, Anthrachinon zu Anthrahydrochinon, die Acetylenverbindung zu der Äthylenverbindung. Im einzelnen beziehen sich die Versuche auf *o-Nitrobenzoesäure (I), 2,4,6-Trinitrobenzoesäure (II), 2,4,6-Trinitroresorcin (III), 2,4-Dinitrophenylhydrazin (IV), Nitroguanidin (V), p-Nitrobenzolazoresorcin (VI), Nitroso-R-salz (VII), Anthrachinon-2,7-dinatriumsulfonat (VIII), 1-Nitroanthrachinon-5-natriumsulfonat (IX) und das Monokaliumsalz der Acetylendicarbonsäure (X).* — *Ausführung.* Die 0,1 n Chrom(II)-chloridlösung in 0,1 n Salzsäure wird nach J. J. Lingane und R. L. Pecsok[2] unmittelbar in der Vorratsflasche hergestellt, die man zu $^2/_3$ ihres Fassungsraumes von 2 l mit amalgamiertem Zinkschwamm füllt und 1 l 0,1 m $CrCl_3$-Lösung in 0,1 n Salzsäure zufügt. Über Nacht vollzieht sich die Reduktion. Man bewahrt unter Wasserstoffatmosphäre auf und stellt den Titer gegen Standardkupferlösung in 6 n Salzsäure. Zur Durchführung der Bestimmungen pipettiert man die zu untersuchende Lösung in das Titrationsgefäß, das 15 ml Wasser enthält. Man versetzt mit 10 ml konz. Salzsäure (bei VI mit 25 ml konz. Salzsäure, bei V und X unterbleibt der Säurezusatz), verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml, leitet 10 min luftfreies CO_2 durch die Lösung, zieht dann das Einleitungsrohr hoch, so daß der CO_2-Strom über die Lösung streicht, fügt 0,1 n $CrCl_2$-Lösung in 2—2,5fachem Überschuß zu, läßt 1—2 min stehen und titriert dann mit 0,1 n Eisenalaunlösung elektrometrisch unter Verwendung von Platinindicator- und Kalomelvergleichselektrode zurück. Bei II wird die Reaktion mit $CrCl_2$-Lösung bei 85° C, die Rücktitration bei 55° C durchgeführt. Die Anthrachinone VIII und IX werden direkt in salzsaurer Lösung titriert; in der Nähe des Äquivalenzpunktes verläuft die Reaktion langsam, zur Einstellung des Gleichgewichtes muß jeweils 5 min gewartet werden. Die Analysenfehler betragen einige Tausendstel Milliäquivalente bei Anwendung von etwa 0,4—2,4 Milliäquiv. der einzelnen Stoffe. H.-F. Kurandt

Bestimmung des Oxydationswertes von nichtflüchtigen organischen Verbindungen. Als „Oxydationswert" bezeichnet Sh. Ohashi[3] die Zahl Sauerstoffatome, die zur vollständigen Oxydation von 1 Mol der Verbindung benötigt werden. Zur schnellen und genauen Bestimmung des Oxydationswertes, der zur Reinheitsprüfung organischer Verbindungen nützlich sein kann, empfiehlt Verf. Erhitzen mit KJO_3-Überschuß (mindestens 50% mehr als theoretisch erforderlich) in phosphorsaurer Lösung und Titration des entstandenen Jods mit Arsenitlösung. Das Verfahren wurde an einer Reihe von reinen Verbindungen (Oxal-, Wein-, Citronen-, Bernsteinsäure und Zuckerarten) geprüft und gab auf mindestens $\pm$ 1% genaue Resultate. — *Ausführung.* Man füllt in ein passendes Zersetzungsgefäß (Abbildung im Original) 3—5 ml konz. Phosphorsäure und die notwendige Menge an gepulvertem Kaliumjodat. Dazu läßt man die in einem Wägegefäß befindliche Probe (15 bis 100 mg, je nach Oxydationswert) fallen, verbindet das Gefäß mit der mit 10—20 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung beschickten Vorlage und erhitzt unter Durchleiten von gereinigter Luft. Der Reaktionsbeginn ist an der Entwicklung violetter Joddämpfe kenntlich. Je nach der leichteren oder schwereren Oxydierbarkeit der Probe ist die Temperatur auf 80—240° C zu steigern (nicht höher wegen der Gefahr der Zer-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1182—1184 (1955). Univ. Princetown, N. J. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **20**, 425 (1948).
[3] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 171—176 (1955). Univ. Kanazawa (Japan).

setzung des Jodats). Nach Aufhören der Jodentwicklung verdünnt man im Zersetzungsgefäß mit 10—15 ml Wasser, treibt unter weiterem Erhitzen und Durchleiten von Luft das gelöste Jod in die Vorlage, setzt $NaHCO_3$ zu und titriert den Arsenitüberschuß mit 0,05 n Jodlösung zurück. A. KURTENACKER

Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen bestimmen M. YAMAGISHI, M. YOKOO und S. INOUE[1] azotometrisch, indem sie eine Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in n Salzsäure zusetzen, und die Reagensmenge vor und nach der Umsetzung zu den Hydrazonen ermitteln. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den nach anderen Methoden gewonnenen überein. H. FREYTAG

Mit der polarographischen Bestimmung von Aldehyden in der Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone befassen sich L. N. PETROVA und E. N. NOVIKOVA[2]. Carbonylverbindungen — in diesem Falle aromatische Aldehyde — werden durch Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin als deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone quantitativ ausgefällt, der Überschuß an Reagens wird polarographisch gemessen. Es wird gezeigt, daß diese Verbindungen bei niedrigem p_H-Wert (gleich den p-Amino- und Oxynitrobenzolen) nur um eine Stufe reduziert werden. — *Arbeitsweise.* Es wurden 0,03—0,05 g Aldehyd in 5 ml Äthylalkohol gelöst und auf 50 ml mit einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (4 g + 200 ml konz. Salzsäure im Liter) aufgefüllt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen wird 1 ml der filtrierten Lösung mit 6 ml destilliertem Wasser verdünnt und von 0,05 angefangen polarographiert. Eine Blindprobe mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin allein läuft neben her. Das Halbstufenpotential liegt bei 0,2—0,25 V gegen die Kalomelelektrode gemessen. Mit Hilfe einer Eichkurve, die eine Gerade ist und für alle bestimmten Aldehyde fast gleich verläuft, wurden *Benzaldehyd, Salicyl-, Protocatechu-, Zimtaldehyd, Vanillin und Piperonal* mit gutem Erfolge titriert (99—103% der Aldehyde wurden nachgewiesen). Die Vollständigkeit der Ausfällung wurde gewichtsanalytisch geprüft. Mit dem vorgeschlagenen Verfahren können Aldehyde in komplizierten Gemischen bestimmt werden, die sonst nicht direkt polarographierbar sind. A. VON WILPERT

Eine spezifische Reaktion auf Formaldehyd schlagen G. VANAG und E. VANAG[3] vor. 5—10 mg 2-Nitroindandion-1,3 werden in ein Reagensglas gegeben, 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden Substanz zugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur 15 min stehengelassen. Dann wird 1 ml konz. Schwefelsäure zugegeben (die Mischung nimmt eine gelbe Farbe an, die schnell verschwindet) und auf dem Brenner vorsichtig erhitzt. Es scheiden sich geringe Mengen gasförmiger Nitroindandion-Spaltprodukte aus, die Flüssigkeit färbt sich rot oder braun je nach Formaldehydkonzentration. Außerdem tritt noch eine grüne Fluorescenz auf. Die Reaktion ermöglicht es, den Formaldehyd in 0,001 m Konzentration (3 μg/0,1 ml) nachzuweisen. Hexamethylentetramin zeigt die gleiche Reaktion.

MARTHA WILDAU

Die Bestimmung von Formaldehyd kann nach E. GREBENOVSKÝ und Z. ŘEZÁČ[4] sehr genau durch *direkte Titration mit Hydroxylaminchlorhydratlösung* in alkalischem Medium durchgeführt werden. Die Reaktion $CH_2O + {}^+H_3NOH \rightarrow$

[1] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 351—352 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Takeda Pharmac. Ind., Ltd., Osaka (Japan).

[2] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **28**, 219—221 (1955) [Russisch]. Allunions Inst. synth., natürl. Duftstoffe.

[3] Ž. anal. Chim. **10**, 63—64 (1955) [Russisch]. Chem. Inst. AN Latv. SSR, Riga.

[4] Chem. Listy **49**, 1185—1187 (1955) [Tschechisch]. Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, Aussig/Elbe.

$CH_2{=}NOH + H_2O + H^+$ verläuft in der alkalischen Lösung rasch und vollständig. Der Äquivalenzpunkt kann mittels des *Dead stop-Verfahrens* (Polarisierung der Elektroden durch angelegte konstante Spannung[1]) oder noch schärfer durch die *differentielle (derivative) polarographische Titration* (Polarisierung der Elektroden durch konstante Stromstärke[2]) festgestellt werden. Ein Zerfall des Formaldehyds in der alkalischen Lösung nach der CANNIZZARO-Reaktion ist unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift nicht zu beobachten. Essigsäure, Ameisensäure, Äthanol und Methanol in 100fachem Überschuß stören die Bestimmung nicht. Bei Anwendung von 6—640 mg CH_2O betragen die Analysenfehler nur 0,1—0,3% (bei 3 mg CH_2O etwa 1%). Das Verfahren wurde zur Bestimmung von Formaldehyd in *Phenol-Formaldehydgemischen* und in *Formalinseife* angewandt. — *Ausführung.* Man verdünnt die 3—15 mg Formaldehyd enthaltende Lösung mit Wasser auf 40 ml und versetzt mit 10 ml n Natronlauge. In Anwesenheit größerer Mengen Formaldehyd (bis 700 mg) verdünnt man auf 80 ml und gibt 20 ml n Natronlauge zu. Nun taucht man die beiden Platinelektroden ein, die durch die angelegte Spannung von 100 mV polarisiert werden und stellt das Galvanometer auf höchste Empfindlichkeit ein ($9 \cdot 10^{-9}$ A). Unter gründlichem Rühren läßt man aus der Bürette (oder Mikrobürette) 0,1 m oder 0,5 m $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung zufließen, bis das Galvanometer einen starken bleibenden Ausschlag zeigt. (Vor Erreichen des Äquivalenzpunktes geht der auf Zusatz eines Tropfens Maßflüssigkeit jeweils auftretende Ausschlag innerhalb 10—30 sec wieder zurück.) Die derivative polarographische Titration wird unter Verwendung des von REILLEY u. Mitarb.[2] vorgeschlagenen Apparates durchgeführt. Die Elektroden werden dabei durch den konstanten Strom von 2 μA polarisiert. A. KURTENACKER

Zur Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Acetaldehyd und Formaldehyd, die nach Oxydation niedermolekularer Kohlenwasserstoffe in wäßriger Lösung auftreten, arbeiteten CH. N. SATTERFIELD, R. E. WILSON, R. M. LECLAIR und R. C. REID[3] ein besonderes Verfahren aus. Danach ermittelt man den Gesamtperoxydgehalt bevorzugt durch Freisetzung von Jod aus Eisessig-Jodwasserstoff anstatt aus Isopropanol-Natriumjodid oder wäßriger Kaliumjodidlösung, den Gesamtaldehydgehalt vorzugsweise durch Oxydation mit Alkali-Wasserstoffperoxyd gegenüber der Säurefreisetzung aus Hydroxylaminhydrochlorid, während die Bestimmung von Formaldehyd zweckmäßiger colorimetrisch mit SCHIFFschem Reagens nach der Peroxydreduktion statt mit Chromotropsäure oder SCHIFFschem Reagens *ohne* vorangehende Peroxydreduktion erfolgt. – *Peroxydbestimmung.* In einen 50 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben gibt man 5 ml Eisessig und ein kleines Stück Trockeneis. Nach dessen Vergasen fügt man die Probe, nicht mehr als 5 Millimole Peroxyd enthaltend, zu sowie 3 ml 56 Gew-%ige Jodwasserstoffsäure und verschließt den Kolben gut, den man 1 Std lang in ein Wasserbad von 60° C stellt. Hierauf gießt man den Inhalt in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, den man mit 150 ml frisch destilliertem Wasser und einem Stück Trockeneis beschickt hat, und titriert mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator. — Auch die Anwendung von wäßriger Kaliumjodidlösung führt bei Acetaldehyd-Wasserstoffperoxydgemischen zu genauen Ergebnissen. Bei Formaldehyd-Wasserstoffperoxydgemisch jedoch werden fehlerhafte Resultate gewonnen. Vorzüglich sind die Ergebnisse nach der Isopropanol-Natriumjodidmethode im Falle von Acetaldehyd-Wasserstoffperoxydgemischen, bei Form-

[1] FOULK, C. W., and A. T. BAWDEN: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931); **89**, 283 (1932).

[2] REILLEY, C. N., W. D. COOKE and N. H. FURMAN: Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1792—1797 (1954). Inst. Technol., Cambridge, Mass.

aldehydlösungen erweisen sich die Peroxydwerte aber zu niedrig, wenn das Molverhältnis Aldehyd: Peroxyd 1,5:1 überschreitet. — *Gesamtaldehydbestimmung.* In einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben pipettiert man 25 ml 6—7 Gew-%ige Wasserstoffperoxydlösung und fügt die Probe mit etwa 30—40 Millimolen Aldehyd zu. Nach 10 min Stehen bei Raumtemperatur versetzt man mit 50 ml n Kaliumhydroxydlösung, bedeckt den Kolben und erwärmt 1 Std auf dem Wasserbad auf 60° C. Nach dem Auskühlen titriert man den Laugenüberschuß mit n Salzsäure gegen Phenolphthalein. Dieses Verfahren ist unabhängig von dem ursprünglichen Aldehyd-Peroxydmengenverhältnis. Die Hydroxylaminhydrochloridmethode liefert in Anwesenheit von H_2O_2 bis zu 10% geringere Gesamtaldehydwerte. — Die *Formaldehydbestimmung* erfolgt in der von der Peroxydbestimmung herrührenden, austitrierten Lösung. Man verdünnt die Lösung auf eine 1—3 Millimole Aldehyd je Milliliter entsprechende Konzentration, fügt 1 ml davon zu 5 ml SCHIFF-Reagens[1] und 5 ml 31 Gew-%iger Schwefelsäure und colorimetriert bei 580 mμ gegen eine Blindprobe aus 5 ml Reagens und 5 ml Säure. Die maximale Färbung stellt sich binnen 2—4 Std ein. Formaldehyd wird so innerhalb weiter Konzentrationsbereiche des Gemisches mit $\pm$ 3% Genauigkeit erfaßt. H. FREYTAG

Zur Mikrobestimmung von Methylendioxyd oder von gebundenen Formaldehydgruppen empfiehlt M. BEROZA[2] eine Modifikation des colorimetrischen Verfahrens von C. E. BRICKER und R. H. JOHNSON[3]. Die nach dieser Modifikation erhaltenen Ergebnisse entsprechen den theoretischen Werten besser als die Ergebnisse der Originalmethode. Zum Beispiel werden 98% Formaldehyd wiedergefunden statt 82% beim Originalverfahren. Je Mol Methylendioxydgruppe wird ein Absorptionsäquivalent von 0,75—1,08 Mol Formaldehyd erhalten. Die Methode ist an 64 ausgewählten Verbindungen erprobt worden; sie liefert schnell genaue und reproduzierbare Werte. Störungen können Verbindungen mit labilen Methylgruppen hervorrufen, wozu die Stoffe mit Methylengruppen am Stickstoff oder Schwefel gehören, die Formaldehyd bilden. Auch gewisse Alkohole, Phenole usw. können stören. — *Ausführung.* Man bringt die 1 μ Mol der Verbindung entsprechende Einwaage mit Aceton oder einem anderen leicht flüchtigen Lösungsmittel auf ein definiertes Volumen, überträgt 0,5—1 ml der Lösung in eine Proberöhre (22 $\times$ 175 mm) mit Glasschliff, schließt an die Wasserstrahlpumpe an und verdampft das Lösungsmittel durch Evakuieren bei Raumtemperatur. Zum Rückstand fügt man unter Schütteln nacheinander 1 ml 10%iger Chromotropsäurelösung und 5 ml konz. Schwefelsäure, erhitzt 30 min im kochenden Wasserbad, kühlt mit kaltem Wasser und füllt mit 10 m Schwefelsäure zu der 50 ml-Marke auf. Nach dem Mischen und Kühlen auf Raumtemperatur mißt man die Extinktion bei 570 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung der Reagentien. Gleichzeitig wird die Extinktion von 1 ml einer wäßrigen Lösung gemessen, die 30 μg Trioxan enthält und die man ohne einzudampfen mit 100 mg fester Chromotropsäure versetzt hat. Wenn die Farbe der zu prüfenden Lösung stärker ist als die von 30 $\pm$ 7 μg Trioxan, nimmt man eine kleinere Einwaage. R. HELMERS

Beim Nachweis von Formaldehyd nach EEGRIWE zur Identifizierung von Rongalit[4] wurde von F. FEIGL und L. HAINBERGER[5] größte Empfindlichkeit dann

[1] Vgl. J. F. WALKER, Formaldehyde, 2. Ed. A.C.S. Monograph 120, Reinhold Publishing Corp., New York 1953.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1970—1973 (1954). Dptm. Agricult, Beltsville. Md.

[3] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **17**, 400 (1945).

[4] FEIGL, F., u. L. HAINBERGER: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 105; vgl. diese Z. **150**, 297 (1956).

[5] Mikrochim. acta (Wien) **1955**, 110—111. Minist. Agricult., Rio de Janeiro.

beobachtet, wenn Formaldehyd in der Gasphase mit dem Reagens in Berührung gelangt. Man verwendet zweckmäßig ein Gemisch von Chromotropsäure und konz. Schwefelsäure und läßt es auf thermisch abgespaltenen Formaldehyd oder eine feste wasserfreie Verbindung dieses Aldehyds einwirken. Wäßrige oder alkoholische Lösungen dampft man nach Ammoniakzusatz ein. Das entstandene *Hexamethylentetramin* wird von konz. Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat und Formaldehyd verseift. Auf diese Weise sind 0,025 μg Hexamethylentetramin nachweisbar. Erhitzt man den Trockenrückstand auf 300—400° C, so sublimiert das Urotropin und kann mit einem hängenden Reagenstropfen reagieren, den man zum Erkennen der Färbung auf die Tüpfelplatte abstreift. Die Empfindlichkeit wird auf 0,0025 μg erhöht; auf Formaldehyd selbst umgerechnet betragen die Verdünnungsgrenzen 1:5000000 bzw. 1:50000000. Die bisherige Arbeitsweise erlaubte nur einen Nachweis bis 1:360000. Die direkte Einwirkung des Reagenses auf organische Verbindungen ist wegen der Verkohlung der meisten Substanzen durch Schwefelsäure nicht empfehlenswert, da die Violettfärbung dann nur schwer erkennbar ist. H. Freytag

Die photometrische Bestimmung von kleinen Mengen Acetaldehyd mit Diazosulfanilsäure oder Phenylhydrazin-p-sulfonsäure beschreiben M. J. Maurice und R. F. Rekker[1]. — *Ausführung.* Eine Standardacetaldehydlösung wird aus frisch destilliertem Acetaldehyd hergestellt. (0,5 mg + 90 ml H_2O + 10 ml 2 n NaOH-Lösung.) Zu 10 ml Reagenslösung (160 mg Diazosulfanilsäure + 50 ml H_2O + 2 ml 30%ige NaOH-Lösung schütteln und auf 100 ml auffüllen, vor Gebrauch frisch bereiten!) werden steigende Mengen (0,5—4 μg) Acetaldehyd zugegeben und auf 11 ml verdünnt. Jetzt setzt man 1600 mg Natriumamalgam (40 g Na + 1,97 kg Hg) zu und bestimmt nach 30 min gegen einen Blindansatz (10 ml Reagens + 1 ml H_2O + 1600 mg Amalgam) die orangerote Färbung. Eine doppelt so empfindliche Färbung erhält man, wenn man zu 12 ml Phenylhydrazin-p-sulfonsäurereagens (180 mg + 75 ml H_2O + 25 ml 2 n Natronlauge) steigende Mengen Acetaldehyd (1,5—5,0 μg) zugibt und dann auf etwa 40° C erwärmt. Das Volumen wird auf 13 ml gebracht und nach 20 min gegen einen Blindansatz (12 ml Reagens + 1 ml H_2O) die Orangefärbung gemessen. Soll die Bestimmung in biologischem Material ausgeführt werden, so wird das Acetaldehyd durch Destillation nach E. Stotz[2] abgetrennt, wobei es vorteilhaft ist, vor der Destillation etwas konz. Schwefelsäure zuzusetzen, damit etwa vorhandene Aminosäuren zerstört werden, die sonst leicht Schiffsche Basen mit dem Aldehyd bilden. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. H. Pohl

Die spektrophotometrische Bestimmung von Glykolaldehyd *als Glyoxal-bis-(2,5-dinitrophenylhydrazon)* beschreiben T. Banks, C. Vaughn und L. M. Marshall[3]. Zur Herstellung des Hydrazons versetzt man eine etwa 0,2%ige wäßrige Glykolaldehydlösung mit einem Überschuß einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in n Salzsäure. Es zeigt in alkalisch-acetonischer Lösung ein Absorptionsmaximum bei 600 mμ (Diagramm im Original), auf Grund dessen seine spektrophotometrische Bestimmung durchgeführt werden kann. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 5—45 μg des Dinitrophenylhydrazons erfüllt. Die Farbe ist 25 min beständig. Das Verfahren wird verwendet zur Bestimmung von Glykolaldehyd, der bei der enzymatischen Oxydation von Kohlenhydraten als Zwischenprodukt auftritt. Glyoxal verhält sich wie Glykolaldehyd. K. Söllner

---

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 959—962 (1954). Freie Univ. Amsterdam (Holland).

[2] J. biol. Chemistry **148**, 585 (1943).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1348—1349 (1955). Howard Univ., Washington, D.C.

Hochmolekulare Ketone, z. B. Stearon und Palmiton, bestimmen L. D. Metcalfe und A. A. Schmitz[1] durch Umsetzung der Carbonylgruppe mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol-Isopropanol (35:65), Bindung der dabei freiwerdenden äquivalenten Menge Salzsäure an eine organische Base (z. B. Octadecenylamin) und Titration des Basenüberschusses mit Salzsäure in Isopropanol gegen Bromphenolblau als Indicator. In der Analysenprobe enthaltene Fettsäuren stören nicht, weil sie zu schwach sind. Organische Basen (Amine) müssen vorher durch Waschen mit Mineralsäure und diese selbst durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Eine Parallelbestimmung mit denselben Mengen aller Reagentien, aber ohne Substanz, ergibt den Blindwert, die Differenz beider Bestimmungen im Salzsäureverbrauch bei der Schlußtitration ist direkt proportional dem Carbonylgehalt. Hochmolekulare Aldehyde sind auf dieselbe Weise bestimmbar. — *Ausführung.* Man schmelzt die meist feste Substanz (falls sie trüb ist, filtriert man sie bei 100° C), versetzt sie nacheinander mit 25 ml Aminreagens (14 g Octadecenylamin in 100 ml Isopropanol) und 25 ml Hydroxylaminreagens (3,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 35 ml Methanol auflösen und mit 65 ml Isopropanol verdünnen), stellt 30 min in ein Wasserbad von 70° C, fügt 0,5 ml 0,1%ige Bromphenolblaulösung in Alkohol hinzu und titriert warm mit eingestellter Salzsäure (43,5 ml konzentrierte wäßrige Salzsäure mit Isopropanol auf 1000 ml verdünnt). Der Blindansatz muß bei derselben Temperatur titriert werden. — Man kann auch mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin arbeiten, um den Zusatz der organischen Base zu sparen, und den Hydroxylaminüberschuß direkt mit Salzsäure titrieren. Hierbei stört aber die geringe Haltbarkeit des freien Hydroxylamins. F. Neumann

Für die chromatographische Trennung der 2-4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyd- und Ketongemischen empfehlen J. A. Elvidge und M. Whalley[2] eine Kolonne aus einer Mischung von 16 g Bentonit (British Drug Houses, Ltd.) und 4 g Kieselgur („acid-washed", B.D.H., Ltd.), die mit 32 ml der Entwicklungsflüssigkeit angeschlämmt und in eine Röhre von 1,7 cm Durchmesser und 20 cm Höhe gebracht wird, wobei besonders auf das Entweichen der Luftblasen geachtet werden muß. Die konzentrierten Lösungen der Hydrazongemische in Chloroform oder Benzol werden auf die Spitze der Kolonne gebracht und nach bekanntem Verfahren entwickelt, wobei die Trennung der Komponenten durch das Auftreten orangegelber Ringe kenntlich wird. Eine umfangreiche Tabelle gibt für eine Anzahl der wichtigsten Ketone die günstigsten Lösungs- und Eluierungsmittel an. K. Söllner

E. Kulonen[3] teilt zur *Papierchromatographie von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen* (DNPH) einige Beobachtungen mit. Von den beiden Flecken, welche Brenztraubensäure-DNPH ergibt, kommt einer einem Aldolkondensationsprodukt der Brenztraubensäure zu, da auch bei Verwendung von synthetischer Brenztraubensäure bei der Reduktion des schneller wandernden Flecks Serin entsteht. — Die R_f-Werte der aliphatischen Ketosäure-DNPH steigen mit der Zahl der C-Atome in der Säurekette linear an (tert. Amylalkohol als Lösungsmittel). — Aromatische Ketosäure-DNPH kann man gut mit Benzin (Sdp. 180—200° C)-Isopropanolgemischen (z. B. 70:30 Vol.) trennen. — Zur Trennung von neutralen Keto-DNPH (z. B. von Aceton, Formaldehyd, Acetaldehyd usw.) eignet sich flüssiges Paraffin, dessen Viscosität man durch Zusatz von Benzin vermindert. F. Neumann

[1] Analyt. Chemistry **27**, 138—139 (1955). Armour & Co., Chicago, Ill. (USA).
[2] Chem. and Ind. **1955**, 589—591. Imp. College Sci. Technol. London.
[3] Suomen Kemistilehti, Ser. B, **28**, 105—106 (1955).

Die nichtwäßrige Titration kleiner Mengen organischer Säuren und Basen in Acrylnitril ist nach M. L. Owens, jr. und R. L. Maute[1] rascher und genauer durchführbar als die Titration in wäßrigem Medium und wird durch CO_2 nicht beeinträchtigt. Es werden Vorschriften für die visuelle wie auch für die potentiometrische Ausführung gegeben. — *1. Visuelle Titration. a) Säuren.* Zu 25 ml der Säureprobe in Acrylnitrillösung gibt man 6 Tropfen Bromthymolblau-Indicatorlösung (100 mg in 100 ml Methanol gelöst und mit 0,01 n Natronlauge auf Grün gebracht) und titriert mit 0,02 n methanolischer Natronlauge (0,80 g NaOH auf 1 l Methanol; vor CO_2 schützen!) bis zum Farbumschlag von Gelb nach Blau. *b) Starke Basen* (z. B. Cholin). Man verwendet die gleiche Probe- und Indicatormenge wie bei 1a und titriert mit 0,02 n Perchlorsäure (1,70 ml 72%ige Perchlorsäure in 1 l Dioxan, potentiometrisch eingestellt gegen Kaliumhydrogenphthalat in Dioxan) bis zum grünen Farbton. *c) Schwache Basen.* 25 ml der Probe in Acrylnitril versetzt man mit 25 ml Eisessig und 4 Tropfen Kristallviolettlösung (0,1%ig in Essigsäure) und titriert mit 0,02 n Perchlorsäure (in Dioxan oder Essigsäure) bis zum Umschlag von Blau nach Grün. *2. Potentiometrische Titration. a) Säuren und starke Basen.* Von 50 ml Lösungsmittel (1 Teil Äthylenglykol + 1 Teil Isopropylalkohol; unter Umständen Korrektur für Säurespuren) wird der p_H-Wert festgestellt (Beckman-p_H-Meter) und unter Rühren 25 ml der Acrylnitrilprobe zugegeben, wobei sich der p_H-Wert ändert. Durch Zugabe des basischen bzw. sauren Titrationsmittels bringt man diesen wieder auf den ursprünglichen Wert zurück und berechnet die äquivalente Menge. *b) Schwache Basen.* Hier verwendet man als Lösungsmittel Essigsäure und titriert mit Perchlorsäure (in Essigsäure oder Dioxan). Zur Bestimmung des Endpunktes trägt man am besten die Potentialänderungen gegen den Reagenszusatz auf. — Niedrige Gehalte (0,002 Gew.-%) von Cholin, Essig- und Acrylsäure in Acrylnitril konnten mit einer Genauigkeit von ± 0,001 Gew.-% bestimmt werden. F. Schärtl

Zur Bestimmung von Olefinen eignet sich nach D. R. Long und R. W. Neuzil[2] die UV-Absorptionsspektroskopie. Olefine absorbieren im experimentell schwer zugänglichen Vakuumultraviolett (unterhalb 200 mμ). Versetzt man sie jedoch mit Jod, so bilden sich reversible Jod-Olefinkomplexe, die ihr Maximum im Gebiet zwischen 250 und 350 mμ haben. Folgende Absorptionsbanden wurden beobachtet: RCH = CH_2 bei 275 mμ, R_2C = CH_2 bei 290—295 mμ, RCH = CHR bei 295–300 mμ, R_2C = CHR bei 317 mμ und R_2C = CR_2 bei 337 mμ. Cyclopenten und Cyclohexen verhalten sich wie die Cis-Form der entsprechenden Olefine mit offenen Ketten RCH = CHR. Die Methode ist von besonderem Interesse bei den tri- und tetrasubstituierten Olefinen, da diese mit Ultrarot- und Ramanspektren nur schwer zu bestimmen sind. Man löst das zu untersuchende Olefin (0,03—0,1 mol/l) und Jod (0,002 mol/l) in Isooctan und nimmt im Bereich von 250—400 mμ die Absorptionskurven auf. Die Größe der Extinktionen in den einzelnen Maxima ist nach Abziehen des Untergrundes ein Maß für die Olefinmenge. H.-F. Kurandt

Zur Bestimmung von Cyclopentadien in flüssigen und gasförmigen Gemischen organischer Stoffe verbesserten M. Vraný und M. Bohdanecký[3] das Verfahren von K. Uhrig, E. Lynch und H. C. Becker[4], das auf der Umsetzung mit Benz-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1177—1178 (1955). Monsanto Chem. Co., Texas City, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1110—1114 (1955). Universal Oil Products Co., Des Plaines, Ill. (USA).

[3] Chem. Listy **49**, 936—938 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. synthet. Harze, Pardubice (ČSR).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 550 (1946); vgl. auch Powell, J. S., K. C. Edson und E. L. Fisher, Analyt. Chemistry **20**, 213 (1948).

aldehyd in alkalischem Medium zu Fulven und Messung der Farbintensität beruht. Vorhandenes Dicyclopentadien wird zunächst depolymerisiert, indem man die Dämpfe über Drahtspiralen leitet, die auf 300—320° C erhitzt werden. Um neuerliche Dimerisierung zu verhindern, leitet man das Gas aus der Depolymerisierungsapparatur unmittelbar in die alkalische Benzaldehydlösung. — *Ausführung. Bestimmung in flüssigen Proben.* Man füllt 1—5 ml Probe mit Petroleum (Fraktion 160—210° C) in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und gibt 5 ml davon in den Depolymerisationskolben *A* (Abb. 1). Nach Zugabe von 5 ml Petroläther (Fraktion 40—60° C) erhitzt man elektrisch (*B*) auf 170—210° C. Die Dämpfe gelangen über die auf 300—320° C erhitzte Widerstandsspirale *C* durch den Kühler *D* in das Reagensglas *E*, in dem sich ein Gemisch aus 5 ml 20%iger, frisch bereiteter alkoholischer Benzaldehydlösung und 5 ml 3%iger, filtrierter frischer Lösung von Kaliumhydroxyd in aldehydfreiem Äthanol befinden. Nach der Depolymerisation versetzt man den Rückstand der Probe nochmals mit 5 ml Petroleum und destilliert wieder zur Trockne. Den absteigenden Teil der Apparatur spült man mit 5 ml Äthanol in das Auffanggefäß, dessen Inhalt man in einen 50 ml-Meßkolben gießt und mit 1 ml Essigsäure ansäuert. Dann füllt man mit Benzol zur Marke auf. Ein Blindversuch mit 5 ml Petroleum anstatt der Probe wird gleichzeitig durchgeführt. Die Eichkurve wird mit Lösungen von reinem, frisch destilliertem Dicyclopentadien (0,1—1 mg/ml) auf gleichem Wege erhalten. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist erfüllt. — *Zur Bestimmung in Gasen* leitet man das kalte Gas durch Watte und eine Natronkalkröhre zur Absorption von H_2S und CO_2 in 2 Waschflaschen. Die 1. Waschflasche enthält 10 ml alkoholische Benzaldehydlösung, 10 ml alkoholische Kalilauge und 20 ml Benzol. Die 2. Waschflasche weist die gleichen Lösungen und 10 ml Benzol auf. Das Volumen des durchgeleiteten Gases mißt man mit einem hinter den Waschflaschen eingeschalteten Gasmesser. Nachdem der Inhalt der 1. Waschflasche eine ausreichende Färbung angenommen hat, stellt man den Gasstrom ein, gießt die Flüssigkeit in einen 50 ml-Meßkolben, säuert mit 1 ml Essigsäure an, füllt mit dem Inhalt der 2. Waschflasche zur Marke auf und photometriert. Der Blindversuch wird in gleicher Weise durchgeführt, nur nimmt man statt der Benzaldehydlösung 10 ml Äthanol. — Die nach dieser Methode gewonnenen Werte sind besser reproduzierbar und höher als jene, die die Methode von UHRIG u. Mitarb. ergibt. H. FREYTAG

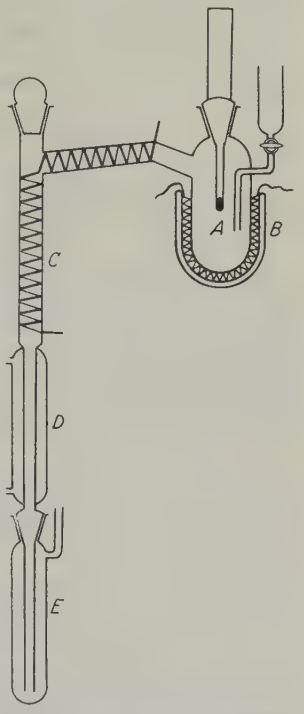


Abb. 1. Depolymerisationsapparatur nach VRANÝ und BOHDANECKÝ

Gemische der gradzahligen n-Alkohole (C_{10}—C_{18}) und ihrer Mischungen mit Oleylalkohol, Cholesterin und Fettsäuren haben H. P. KAUFMANN und H.-G. KOHLMEYER[1] papierchromatographisch getrennt und die R_f-Werte bestimmt. Die *Trennung der Cerotinsäure von Caprin- und Laurinsäure* ist mit 50%igem Methanol

[1] Fette u. Seifen **57**, 231—235 (1955). Univ. u. Inst. Fettforsch., Münster/Westf.

als Entwickler leicht möglich. Bei höheren Säuren bis zur Stearinsäure wird die Methanolkonzentration auf 70—95% gesteigert. Man kann auch die Cerotinsäurekomponente wandern lassen, indem man Papier verwendet, das vorher mit 5%iger Kalilauge imprägniert worden war. Die Fettsäuren werden als Seifen am Start zurückgehalten, wenn ein unpolares Lösungsmittel (Benzin, Toluol) verwendet wird. Cerotinsäure reagiert bei diesen Bedingungen nicht mit Alkali. Man kann auch in die Steigfront eine KOH-Schranke setzen. Bei Imprägnierung mit Kohlenwasserstoffen und Verwendung von Essigsäure als Entwickler, bleibt die Cerotinsäure am Start und die Trennung und R_f-Wertbestimmung der Fettsäuren wird möglich. Zur Anfärbung wurde Rhodamin B verwendet, das jedoch unspezifische Mängel zeigt. Es wurde daher eine Vorschrift erarbeitet, nach der die gesättigten Alkohole auf dem entwickelten Chromatogramm zu den Säuren mit ozonbeladenem Sauerstoff (3% O_3) im Exsiccator oxydiert werden. Die gebildeten Säuren werden mit Kupferacetat und Kaliumcyanoferrat(II) sichtbar gemacht. Fünf Papyrogramme sind abgebildet. R. Helmers

Bei der Bestimmung primärer Aminogruppen mit salpetriger Säure nach van Slyke werden infolge von Sekundärreaktionen mitunter größere Stickstoffmengen gefunden als berechnet. G. Kainz und F. Schöller[1] stellen fest, daß man diese Anomalien bei 7 Verbindungsklassen zu erwarten hat, die teilweise gar keine primäre Aminogruppe enthalten, aber z. B. durch salpetrige Säure nitrosiert werden. Diese Verbindungsklassen sind Isonitrosoverbindungen, Verbindungen mit aktivierter Methylengruppe, Halogenessigsäuren, Phenole mit freier o- oder p-Stellung, Nitrosophenole, oxydierbare Schwefelverbindungen (z. B. Cystin), fünfgliedrige Heterocyclen mit Harnstoffgruppierung, Indol- und Oxindolverbindungen. Nach den Versuchen der Verff. kann man bei unbekannten Substanzen auftretende Anomalien erkennen, indem man den Desaminierungsverlauf einmal mit konzentrierter Nitritlösung (500facher Überschuß), das andere Mal mit verdünnter Nitritlösung (20facher Überschuß) aufnimmt. Im letzten Fall sind die Anomalien weitgehend zurückgedrängt. Eine Ausschaltung der Anomalien scheint beim Umsatz mit verdünnter Nitritlösung möglich, wenn man die Konzentration an freier salpetriger Säure durch Jodidzusatz herabsetzt. Bei Anwesenheit von Phenolen sowie von Substanzen mit aktivierter Methylengruppe wird der Zusatz von Brom vor der Diazotierung empfohlen. Einzelheiten sollen noch veröffentlicht werden. H. Freytag

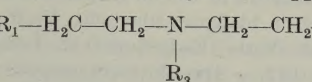
Bestimmung von Amiden. H. E. Hallam[2] untersuchte die *Anwendbarkeit der* Conway-*Diffusionstechnik zur Bestimmung des Amidstickstoffs.* 1 ml der 0,02 n Amidlösung wird in einer Standard-Conway-Zelle Nr. 1 mit 1 ml 10 n Alkalihydroxydlösung zersetzt (hydrolisiert) und das freiwerdende NH_3 in 1 ml 1,5%iger Borsäurelösung absorbiert. Nach erfolgter Absorption wird direkt mit 0,02 n Salzsäure aus einer 2 ml-Bürette gegen Methylrot-Bromkresolgrün titriert. Auf diese Weise läßt sich z. B. Formamid mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2% innerhalb 3 Std bestimmen. Wenn die Bestimmung unter Oscillation durchgeführt wird, erniedrigt sich die Dauer einer Bestimmung auf 110 min. Bei schwer verseifbaren Amiden wie Urethan versagt die Methode. Solche Substanzen kann man aber durch die übliche Kjeldahl-Behandlung (Aufschluß mit konz. Schwefelsäure) dieser Methode zugänglich machen. Man kann hierbei bis zum Zehnfachen der Gewichtsmenge einwägen, wie für eine direkte Bestimmung, bei der das Optimum der Einwaage bei 0,28 mg Stickstoff liegt. Die Amidstickstoffbestimmung kann statt in wäßrigen Lösungen auch in organischen Lösungsmitteln auf analoge Weise durchgeführt werden. Allerdings treten hierbei erhebliche Schwierigkeiten auf, bedingt durch den größeren Dampf-

[1] Naturwissenschaften **42**, 209 (1955). Univ. Wien.

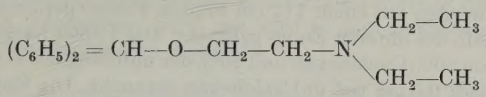
[2] Analyst (London) **80**, 552—556 (1955). Univ. College Khartoum (Sudan).

druck der Lösungsmittel und das „Kriechen" an den Glaswänden. Durch einige Kunstgriffe, darunter durch Besprühen der Gefäßwände mit Siliconfett, lassen sich diese Schwierigkeiten jedoch vermindern. Die Genauigkeit einer Bestimmung beträgt auch hier $\pm$ 0,2%. H.-F. KURANDT

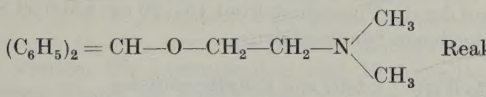
Identifizierung substituierter aliphatischer Amine. TH. ECKERT[1] gibt ein Reagens an, das durch eine einfache Reaktion gestattet, ein methyliertes Amin von höher alkylierten zu unterscheiden. Es wurde festgestellt, daß p-Dimethylaminobenzaldehyd eine spezifische Reaktion auf folgende Gruppe gibt:



Dabei stellen dar: R_1 = einen beliebigen Rest; R_2 = einen beliebigen Rest oder H; R_3 = einen alkylierten Rest oder H. Da R_3 sowohl H als auch eine Alkylgruppe sein kann, wird die Reaktion sowohl von sekundären als auch von tertiären Aminen gegeben, nicht dagegen von primären. Die Durchführung ist sehr einfach: Das Amin muß als freie Base vorliegen. Diese wird aus dem etwa vorhandenen Salz gewonnen, indem man dessen wäßrige Lösung mit NaOH schwach alkalisiert und mit Äther ausschüttelt. Das freie Amin wird dann auf 200° C erhitzt und nach dem Abkühlen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Salzsäure versetzt. Enthält die Substanz die oben angegebene Gruppe, so tritt sofort eine tiefe rotviolette Färbung auf. Die abgrenzende Spezifität der Methode zeigt folgendes Beispiel:



Reaktion positiv,



Reaktion negativ.

Es wird angenommen, daß geringe Mengen der substituierten Amine bei der Temperatur von 200° C in Pyrrolderivate übergehen, die dann die Farbreaktion geben. Vor der Durchführung der Reaktion muß man sich durch einen Blindversuch mit nicht erhitztem Amin davon überzeugen, daß nicht etwa schon eine entsprechende Zersetzung des Produktes, etwa durch Lichteinwirkung, stattgefunden hat.

H. FRICKE

Fettsäuren. *Die Analyse eines Fettsäuregemisches nach der Esterfraktionierungsmethode* beschreiben M. O. FAROOQ und M. S. SIDDIQUI[2] an Hand der Aufarbeitung des aus den Samen von Haloptela integrifolia gewonnenen Fettes. Nach dessen Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Ausschütteln des Unverseifbaren mit Äther setzt man die Fettsäuren durch Zusatz von Mineralsäure frei und trennt sie nach ihrer Isolierung mittels der Bleisalz-Alkoholmethode von TWITCHELL in ihre feste (I) und flüssige (II) Komponente. Nachdem I und II in ihre Methylester umgewandelt sind, unterwirft man diese einer systematischen Vakuum-Fraktionierung. Die Bestandteile von I werden nach dem Verfahren von W. F. BAUGHMAN und G. S. JAMIESON[3] bestimmt, während die flüssigen Fettsäuren nach Verseifung ihrer Ester auf Grund ihrer Jodzahlen und Verseifungszahlen sowie durch Behandlung mit kalter Permanganatlösung identifiziert werden können.

---

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1955**, 646—647. Univ. Frankfurt a. M.

[2] Fette u. Seifen **57**, 389—390 (1955). Muslim-Univ., Aligarh (Indien).

[3] J. Amer. chem. Soc. **42**, 152 (1920); vgl. auch diese Z. **84**, 378 (1931).

Die Trennung flüchtiger Fettsäuren mittels Papier- und Säulenchromatographie beschreiben S. DAVID und J. MONNIER[1]. Zur Papierchromatographierung neutralisiert man 50 mg der in 10 ml absolutem Äthanol gelösten Säuremischung mit 0,1 n alkoholischer Äthylaminlösung mit Bromkresolgrün als Indicator. Die mitlaufenden Vergleichssubstanzen werden ebenso behandelt. Die Entwicklung erfolgt nach bekannten Verfahren mit einer 0,005 n Äthylaminlösung in wassergesättigtem Butanol. Zur Sichtbarmachung besprüht man das 1 Std bei Raumtemperatur getrocknete Chromatogramm mit einer mittels 0,1 n Natronlauge auf p_H 5,4 eingestellten Lösung von 40 mg Bromkresolgrün in 100 ml Äthanol. Die Flecke erscheinen weiß auf blauem Grund, der rasch in blaßgrün übergeht. Verff. fanden bei Anwendung dieses Verfahrens folgende R_f-Werte: Essigsäure 0,12, Isobuttersäure 0,30, Buttersäure 0,32, Isovaleriansäure 0,42. — Die Chromatographierung der Säuren in Form ihrer p-Phenylphenacylderivate erfolgt auf einer Silicagelkolonne nach DAVISON mit einer Benzol-Petroläthermischung und ist im Original ausführlich beschrieben.

K. SÖLLNER

A. P. DE JONGE[2] beschreibt eine neue Methode zur *Trennung von Fettsäuren mit Hilfe der Papierchromatographie.* Infolge ihrer großen Flüchtigkeit lassen sich die niedrigen Fettsäuren nur schlecht papierchromatographisch trennen. Benutzt man jedoch die *Säureanilide,* so fällt dieser Nachteil weg und eine papierchromatographische Trennung ist leicht möglich. Als bewegliche Phase wird stets Cyclohexan benutzt. Als unbewegliche Phase wird entweder 80%iger Methylalkohol (System M), 50%iger Äthylalkohol (System E) oder 20%iges Propanol-1 (System P) benutzt. — *Ausführung.* Die Anilide werden auf einen 7½ cm breiten Filtrierpapierstreifen (Whatman Nr. 1) 2 cm oberhalb des unteren Endes gebracht. Das Papier hängt über Nacht über einem Gemisch von 80% Cyclohexan und 20% der unbeweglichen Phase. Morgens wird der Streifen etwa 0,5 cm tief in Cyclohexan getaucht. Die Entwicklung dauert 1—3 Std, während der die Flüssigkeitsfront 15—20 cm wandert. Tab. 1 zeigt die R_f-Werte von verschiedenen Säureaniliden.

Tabelle 1. *R_f-Werte ($\times 100$) von Fettsäureaniliden*

Anilide Cn*	System M	System E	System P
C_1	—	—	33
C_2	4	7	29
C_3	11	23	58
C_4	19	49	87
C_5	31	81	94
C_6	51	88	100
C_7	65	—	—
C_8	81	98	—
C_9	85	—	—
C_{10}	95	100	—

* Das n im C_n bedeutet die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Säuren.

Die von den verschiedenen Säureaniliden eingenommenen Bezirke werden mittels der Methode von D. M. TENNENT, J. B. WHITLA und K. FLOREY[3] bestimmt. Hierbei

[1] Bull. Soc. chim. France **1955**, 797—798. Fac. Sci., Nancy (Frankreich).

[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 760—762 (1955). Unilever Res. Lab., Vlaardingen (Holland).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1748 (1951); vgl. diese Z. **136**, 432 (1952).

wird die hohe Absorption der Säureanilide bei 243 mμ ausgenutzt. Zur quantitativen Bestimmung schneidet man die Flecken aus, extrahiert mit Äthanol und mißt die Extinktion. H.-F. KURANDT

Höhere ungesättigte Fettsäuren lassen sich papierchromatographisch nach H. P. KAUFMANN und W. H. NITSCH[1] ebenso gut und unter denselben Bedingungen trennen wie gesättigte[2]. Um die Säuren sichtbar zu machen, eignet sich außer Kupferacetat—Kaliumferrocyanid auch Kaliumpermanganat. Gemische von cis-trans-isomeren Säuren kann man allerdings nicht aufteilen, weil ihre R_f-Werte fast gleich sind. F. NEUMANN

Zur Trennung von Fettsäuren mittels der Umkehrphasen-(reversed-phase)-Chromatographie empfehlen T. GREEN, F. O. HOWITT und R. PRESTON[3] die Verwendung von Polythene-Pulver [200 mesh B. S., Schori Metallising Process, Ltd.]. Dieses wird mit Aceton angeschlämmt in eine Röhre von 1 cm Durchmesser und 30—45 cm Höhe gebracht und das Aceton durch das Eluierungsmittel verdrängt, welches aus 0,001% Bromthymolblau enthaltenden Aceton—Wassergemischen mit stufenweise steigenden Acetongehalten besteht. Diese betragen zweckmäßig für Säuren mit C_6 0%, C_7 0—5%, C_8 10—25%, C_9 25—35%, C_{10} 35—45%, C_{12} 45—50%, C_{14} 50—60%, C_{16} 60—65%, C_{18} 65—70%, C_{20} 70—80% Aceton. Während die Säuren C_6—C_9 am besten bei Raumtemperatur entwickelt werden, erweist sich bei C_{10}—C_{20} enthaltenden Säuren eine Entwicklungstemperatur von 35° C als günstiger. Zur Erreichung eines Durchlaufes von 20 ml/Std, der in Fraktionen zu je 2 ml aufgefangen wird, muß die Chromatographierung unter Stickstoffdruck durchgeführt werden. In den einzelnen Fraktionen wird mit 0,01 n methanolischer Kalilauge auf Blaugrün titriert. (Diagramme im Original.) K. SÖLLNER

Für die chromatographische Trennung von Mono- und Dicarbonsäuren an Kieselsäure-Säulen gibt V. ZBINOVSKY[4] ein neues Lösungsmittelsystem an. Gesättigte Fettsäuren von C_2—C_{14}, sowie alle Dicarbonsäuren von C_2—C_{22} können voneinander getrennt werden. Die Lösungsmittel sind Methylcellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther)-Wasser als innere (stabile) Phase und Skellysolve B (Petroläther, Kp 66°—67° C), n-Butyläther oder Mischungen davon als äußere Phase (Entwickler). Im einzelnen werden folgende Entwickler und Mengen Kieselsäure für die verschiedenen Typen und Kettenlängen von Säuren empfohlen:

Säuren		Kieselsäure g	Lösungsmittel
Monocarbonsäure	C_2—C_8	6	SKB, gefolgt von NB
	C_9—C_{16}	15	SKB
Dicarbonsäure	C_2—C_5	0,5—1,0	NB
	C_6—C_{12}	2	NB
	C_{13}—C_{22}	6	SKB, dann Gemisch SKB + NB (1:1), schließlich NB allein

(SKB = Skellysolve B; NB = n-Butyläther.)

In Säuregemischen mit bis zu 15 Bestandteilen werden die einzelnen Komponenten mit Ausbeuten von 97—103% wiedergefunden. — *Ausführung. Innere Phase.*

[1] Fette u. Seifen **57**, 473—474 (1955). Univ. u. Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster, Wf.

[2] KAUFMANN, H. P., u. W. H. NITSCH: Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955).

[3] Chem. and Ind. **1955**, 591—592. Wool Ind. Res. Assoc., Torridon, Leeds (Engl.).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 764—768 (1955). Alumni Res. Found., Madison, Wis.

Das Gemisch Methylcellosolve—Wasser (9:1) wird mit dem 10fachen Volumen des Entwicklerlösungsmittels bis zum Gleichgewicht geschüttelt. Die gesättigte innere Phase wird dann mit so viel Ammoniak und Bromkresolgrünindicator versetzt, daß die organischen Säuren bei der Chromatographie als hellgelbe Bänder auf blaugrünem Grund erscheinen. Die notwendigen Mengen an Ammoniak und Indicator müssen erprobt werden. Für 6 g Kieselsäure sind z. B. für je 5 ml innerer Phase etwa 0,012 ml konz. Ammoniak und 0,2 ml Bromkresolgrünlösung (100 mg, gelöst in 200 ml 50%igem Methanol) notwendig. — *Äußere Phasen (Entwickler).* Von jedem der angewandten Lösungsmittel (SKB, NB oder Gemisch 1 Vol. SKB + 1 Vol NB) werden 10 Vol. mit 1 Vol. der inneren Phase bis zum Gleichgewicht geschüttelt. — Als *Chromatographiersäule* dient ein mit Wassermantel versehenes Glasrohr (60 cm lang, 9,5 mm äußerer ⌀), auf das mit Glasschliff ein ebenfalls mit Wassermantel versehenes Rohr (35×6 cm) aufgesetzt werden kann, das zur Aufnahme der Entwicklerlösungsmittel dient. Durch einen Hahn im Glasstopfen des Gefäßes kann Druckluft eingeleitet werden. Zur Füllung der Säule mischt man 6 g Kieselsäure (Malinckrodt Nr. 2847, 100 mesh, 16 Std bei 110° C getrocknet) schnell mit 5 ml blauer innerer Phase, verreibt die Masse dann mit 3 mal 10 ml Lösungsmittel (Entwickler), mischt noch etwa 240 ml Lösungsmittel zu und füllt die Suspension portionenweise in die Säule, wobei man jedesmal sorgfältig die Luftbläschen entfernt und die Kieselsäure schließlich durch angelegten Druck (2 Pounds/inch²) verdichtet. Man drückt dann auf die Oberfläche der Säule ein Filtrierpapierscheibchen. Die zu untersuchende Probe (maximal 3,5 mg je Gramm Kieselsäure) löst man in 0,25 ml des Entwicklerlösungsmittels (ggf. unter Erwärmen auf 50° C und Wiederabkühlen auf 25° C) und bringt die Lösung auf die Säule. Man setzt dann das Rohr mit dem Lösungsmittelvorrat auf die Säule, beginnt unter Anlegen eines Druckes von 2 Pounds/inch² mit der Entwicklung und gleichzeitig mit dem Sammeln der Fraktionen zu 0,25 ml (in der Nähe der Spitzen), sonst zu 1 ml. Die einzelnen Fraktionen werden mit Natronlauge gegen Phenolrot als Indicator titriert. Die Elution wird zweckmäßig bei konstanter Temperatur durchgeführt, indem man durch den Wassermantel Wasser von konstanter Temperatur (25° C) aus einem Thermostaten fließen läßt. Die Trennung von 15 Säuren an einer Säule dauert etwa 20 Std. H. Freytag

Glykolsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und Oxalsäure, die als Begleitstoffe der aus den Nebenprodukten der Zuckerindustrie gewonnenen *Milchsäure* auftreten, wurden von C. Bighi und G. Trabanelli[1] auf ihr *papierchromatographisches Verhalten* untersucht. Mit Rücksicht auf die technischen Gegebenheiten wurden die Mengenverhältnisse bestimmt, bei denen sich jeweils eine der 6 Fettsäuren bei absteigender bzw. aufsteigender Chromatographie von den anderen im Gemisch gerade noch trennen lässt. Chromatographiert wurde bei Raumtemperatur (20 ± 2° C) auf Whatman-Papier Nr. 1 mit dem Lösungsmittelgemisch Isopropanol—tert. Butanol—Benzylalkohol—Wasser (1:1:3:1), dem 2% 90%ige Ameisensäure zugefügt werden[2]. Die Arbeitsweise entspricht der von J. W. H. Lugg und B. T. Overell[3] mitgeteilten. Die Grenzen der Trennbarkeit bei aufsteigender bzw. absteigender Technik für die einzelnen Säuren sind durch folgende Mengenverhältnisse gegeben: Oxalsäure 1:5 bzw. 1:10; Citronensäure 1:10 bzw. 1:20; Äpfelsäure 1:20 bzw. 1:20; Glykolsäure 1:20 bzw. 1:20; Milchsäure 1:40 bzw. 1:40; Bernsteinsäure 1:30 bzw. 1:40. H. Freytag

[1] Ann. Chimica **45**, 109—114 (1955). Univ. Ferrara (Italien).

[2] Stark, J. B., A. E. Goodban und H. S. Owens, Analyt. Chemistry **23**, 413 (1951); vgl. diese Z. **136**, 147 (1952).

[3] Nature (London) **160**, 87 (1947).